

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
11 **DE 3621477 A1**

21 Aktenzeichen: P 36 21 477.9
22 Anmeldetag: 26. 6. 86
43 Offenlegungstag: 8. 1. 87

61 Int. Cl. 4:
G03F 7/10

G 03 C 1/68
C 08 J 3/28
C 08 J 3/24
C 08 L 33/00
C 08 L 63/00
C 08 F 2/46
B 05 D 3/06
B 01 J 19/08

DE 3621477 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31
26.06.85 JP P 138037/85 02.07.85 JP P 144001/85

71 Anmelder:
Canon K.K., Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter:
Tiedtke, H., Dipl.-Ing.; Bühling, G., Dipl.-Chem.;
Kinne, R., Dipl.-Ing.; Grupe, P., Dipl.-Ing.; Pellmann,
H., Dipl.-Ing.; Grams, K., Dipl.-Ing.; Struif, B.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

72 Erfinder:
Noguchi, Hiromichi, Atsugi, Kanagawa, JP; Inamoto,
Tadayoshi, Machida, Tokio/Tokyo, JP; Munakata,
Megumi, Atsugi, Kanagawa, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung

Eine durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung enthält:

- (i) ein lineares Polymer mit einer Glasumwandlungstemperatur von 50°C oder höher und einem Durchschnittsmolekulargewicht (Massemittel) von etwa $3,0 \cdot 10^4$ oder höher,
- (ii) ein Monomer mit einer ethylenisch ungesättigten Bindung,
- (iii) ein Epoxiharz, das mindestens eine Verbindung mit einer oder mehr als einer Epoxygruppe im Molekül enthält, und
- (iv) einen Polymerisationsinitiator, der dazu befähigt ist, bei der Bestrahlung durch Strahlen mit wirksamer Energie eine Lewis-Säure zu erzeugen.

DE 3621477 A1

Patentansprüche

1. Durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung gekennzeichnet durch:
 - (i) ein lineares Polymer mit einer Glasumwandlungstemperatur von 50°C oder höher und einem Durchschnittsmolekulargewicht (Massenmittel) von etwa $3,0 \times 10^4$ oder höher,
 - (ii) ein Monomer mit einer ethylenisch ungesättigten Bindung,
 - (iii) ein Epoxyharz, das mindestens eine Verbindung mit einer oder mehr als einer Epoxygruppe im Molekül enthält, und
 - (iv) einen Polymerisationsinitiator, der dazu befähigt ist, bei der Bestrahlung durch Strahlen mit wirksamer Energie eine Lewis-Säure zu erzeugen.
2. Durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gehalte des propfcopolymerisierten Polymers (i), des Monomers (ii) und des Harzes (iii) derart sind, daß $L/(L + M + E)$ in dem Bereich von 0,2 bis 0,8 liegt und $E/(E + M)$ in dem Bereich von 0,3 bis 0,7 liegt, wobei der Gehalt des linearen Polymers (i) als L Masseteile definiert ist, der Gehalt des Monomers (ii) als M Masseteile definiert ist und der Gehalt des Harzes (iii) als E Masseteile definiert ist, und daß der Polymerisationsinitiator (iv) in einer Menge von 0,2 bis 15 Masseteilen pro 100 Masseteile ($L + M + E$) in der Harzmischung enthalten ist.
3. Durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymerisationsinitiator (iv) eine photoempfindliche aromatische Haloniumsalzverbindung oder eine photoempfindliche aromatische Oniumsalzverbindung, die ein zu der Gruppe VIa oder der Gruppe Va des Periodensystems gehörendes Element enthält, ist.
4. Durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Radikalpolymerisationsinitiator enthält, der durch die Wirkung von Strahlen mit wirksamer Energie aktiviert werden kann und in einer Menge von 0,1 bis 20 Masseteilen pro 100 Masseteile der Gesamtmenge des linearen Polymers (i), des Monomers (ii) und des Harzes (iii) zugegeben worden ist.
5. Durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung, gekennzeichnet durch:
 - (i) ein lineares Polymer mit einer Glasumwandlungstemperatur von 50°C oder höher und einem Durchschnittsmolekulargewicht (Massenmittel) von etwa $3,0 \times 10^4$ oder höher,
 - (iii) ein Epoxyharz, das mindestens eine Verbindung mit einer oder mehr als einer Epoxygruppe im Molekül enthält, und
 - (iv) einen Polymerisationsinitiator, der dazu befähigt ist, bei der Bestrahlung durch Strahlen mit wirksamer Energie eine Lewis-Säure zu erzeugen.
6. Durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Gehalte des linearen Polymers (i) und des Harzes (iii) derart sind, daß $L/(L + E)$ in dem Bereich von 0,2 bis 0,8 liegt, wobei der Gehalt des linearen Polymers (i) als L Masseteile definiert ist und der Gehalt des Harzes (iii) als E Masseteile definiert ist, und daß der Polymerisationsinitiator (iv) in einer Menge von 0,2 bis 15 Masseteilen pro 100 Masseteile ($L + E$) in der Harzmischung enthalten ist.
7. Durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymerisationsinitiator (iv) eine photoempfindliche aromatische Haloniumsalzverbindung oder eine photoempfindliche aromatische Oniumsalzverbindung, die ein zu der Gruppe VIa oder der Gruppe Va des Periodensystems gehörendes Element enthält, ist.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Harzmischung, die mittels Bestrahlung durch Strahlen mit wirksamer Energie wie z.B. UV-Strahlen oder Elektronenstrahlen gehärtet werden kann, und sie betrifft insbesondere eine durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung, die ein hervorragendes Haftvermögen an einem Substrat wie z.B. Glas, keramischen Werkstoffen und Kunststoffolien hat und ausgezeichnete chemische Beständigkeit und mechanische Festigkeit zeigt und ferner hohe Empfindlichkeit und hohes Auflösungsvermögen als Material zur Bildung von Mustern bzw. Schablonen oder Modellen hat und für die Bildung eines Musters mit hoher Präzision, das aus einem gehärteten Film besteht, geeignet ist. Die durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung ist eine Harzmischung bzw. -masse, aus der eine feste photoempfindliche Folie (Trockenfilm) gebildet werden kann.

In den letzten Jahren sind durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harze oft als Beschichtungsmaterialien, Druckfarben, Dichtungs- bzw. Vergußmaterialien, Resist- bzw. Reservierungsmaterialien bzw. Photolake und Materialien zur Bildung von Mustern bzw. Schablonen oder Modellen verwendet worden. Durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harze, die als Materialien zur Bildung von Mustern bzw. Schablonen oder Modellen dienen, wurden im Anfangsstadium zur Herstellung von Druckplatten eingesetzt, jedoch sind sie seit kurzem zusätzlich zu der Anwendung auf dem Gebiet der Elektronikindustrie, z.B. für gedruckte Verdrahtungen und integrierte Schaltkreise, auch als Konstruktionsmaterialien für Präzisionsvorrichtungen verwendet worden, z.B. für Tintenstrahl-Aufzeichnungsköpfe, wie es in der JA-OS/43876/1982 offenbart ist.

Durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harze, die auf verschiedenen Gebieten eingesetzt werden, wie sie vorstehend erwähnt wurden, werden im allgemeinen als Beschichtungslösungen oder als Trockenfilme verwendet. Bei ihrer Verwendung als Lösungen gehören zu den Vorteilen, die darauf zurückzuführen sind, daß der Harzfilm — insbesondere nach der Durchführung der Beschichtung und vor der Bestrahlung durch Strahlen mit wirksamer Energie — im festen Zustand gehalten werden kann, 1) die leichte Bildung eines dicken Films, 2) die Möglichkeit einer Verkürzung der Bearbeitungszeit wegen des Fehlens von Fließvermögen und 3) die leichte Musterbildung. Andererseits können zu den Vorteilen im Fall der Verwendung des Harzes als Trockenfilm 1) die

Bildung eines Musters mit einer gleichmäßigen und genauen Filmdicke, 2) die einfache Bearbeitung mit leichter Musterbildung, 3) die geringen Mengen flüchtiger Bestandteile und die damit einhergehende Verminderung des Geruches auf ein Ausmaß, das keine Verschlechterung der Umgebung des Bearbeitungsplatzes hervorruft, usw. gehören.

Durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harze, die bisher für die Musterbildung verwendet worden sind, insbesondere Harze vom Trockenfilmtyp, nutzen jedoch hauptsächlich die Härtbarkeit von Acrylestern aus und zeigen eine sehr mäßige Haftung an einem Substrat. Ferner liefert ein solcher Acryl-Trockenfilm bei der Härtung mittels Bestrahlung durch Strahlen mit wirksamer Energie ein Muster, das in hohem Maße zur Absorption von Wasser neigt und einer merklichen Verschlechterung des Haftvermögens, der mechanischen Festigkeit, der elektrischen Isoliereigenschaften usw. ausgesetzt ist, wobei angenommen werden kann, daß diese Verschlechterung durch die Hydrolyse von Estergruppen — besonders in dem Fall, daß das Muster mit einer alkalischen Lösung in Berührung gebracht wird — verursacht wird. Aus diesem Grunde bringt dieser Harztyp den Nachteil einer schlechten Haltbarkeit mit sich, wenn bei Schutzbeschichtungen oder bei Konstruktionsmaterialien wie z.B. bei Konstruktionsmaterialien für Präzisionsvorrichtungen eine hohe mechanische Festigkeit oder chemische Beständigkeit verlangt wird.

Andererseits sind in den letzten Jahren, ohne daß von der Härtbarkeit von Acrylestern Gebrauch gemacht wurde, wie es vorstehend erwähnt wurde, Härtungssysteme für Epoxyharze, bei denen Strahlen mit wirksamer Energie ausgenutzt werden, entwickelt worden, wie sie beispielsweise in den Japanischen Patentpublikationen 14277/1977, 14278/1977 und 14294/1977 offenbart sind. Epoxyharze zeigen für sich keine Härtbarkeit durch Strahlen mit wirksamer Energie, jedoch werden die Epoxyharze in Gegenwart einer kleinen Menge eines Katalysators, der bei der Bestrahlung durch Strahlen mit wirksamer Energie eine Lewis-Säure freisetzt, durch die in den vorstehend erwähnten Patentpublikationen gezeigten Härtungssysteme für Epoxyharze gehärtet, wodurch — wie in den vorstehend erwähnten Patentpublikationen behauptet wird — ein gehärteter Film mit ausgezeichneter Wasserfestigkeit, chemischer Beständigkeit und mechanischer Festigkeit oder mit hervorragendem Haftvermögen an einem Substrat erhalten wird. Das durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harz, bei dem das vorstehend erwähnte Härtungssystem für Epoxyharze ausgenutzt wird, kann jedoch nur im Zustand einer Lösung verwendet werden, und es kann nach der Durchführung der Beschichtung nicht leicht als fester Überzug auf einem Substrat gehalten werden. Es war infolgedessen schwierig, ein Muster mit hoher Präzision und hohem Auflösungsvermögen zu erhalten, das als Konstruktionsmaterial in einer Präzisionsvorrichtung wie z.B. einem Tintenstrahl-Aufzeichnungskopf geeignet ist, wie es vorstehend erwähnt wurde. Ferner werden fast keine Betrachtungen über die Verwendung als Trockenfilm angestellt, und dieser Harztyp hatte auch keine zufriedenstellenden Gebrauchseigenschaften als Material für die Bildung von Mustern bzw. Schablonen oder Modellen mit hoher Präzision und hohem Auflösungsvermögen.

Wie es vorstehend beschrieben wurde, ist kein Material bekannt, das zur Bildung eines präzisen Musters mit hervorragender Haftung an verschiedenen Substraten befähigt ist, wobei dieses Muster auch eine hohe Haltbarkeit als Konstruktionsmaterial hat.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung bereitzustellen, die in Form des durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbaren bekannten Harztyps, wie es vorstehend beschrieben wurde, nicht bereitgestellt werden konnte und die nicht nur im Fall ihrer Verwendung als Überzug bzw. Beschichtung im flüssigen Zustand auf einem Substrat, sondern auch in dem Fall, daß sie in Form eines Trockenfilms auf ein Substrat aufgeklebt wird, ein ausgezeichnetes Haftvermögen an dem Substrat zeigt und ferner eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Strahlen mit wirksamer Energie hat und ein präzises Muster mit hohem Auflösungsvermögen bilden kann.

Ferner soll durch die Erfindung eine durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung bereitgestellt werden, aus der ein für die Bildung eines Musters, einer Schablone oder eines Modells geeigneter Trockenfilm gebildet werden kann, wobei dieses Muster, das durch Härtung mittels Bestrahlung durch Strahlen mit wirksamer Energie und einer gegebenenfalls durchgeführten Wärmebehandlung gebildet wird, eine ausgezeichnete chemische Beständigkeit und mechanische Festigkeit zeigt und ferner eine hohe Haltbarkeit als Konstruktionsmaterial hat.

Gegenstand der Erfindung ist eine durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung, die als wesentliche Bestandteile den nachstehend gezeigten Bestandteil (i), mindestens einen der nachstehend gezeigten Bestandteile (ii) und (iii) und den nachstehend gezeigten Bestandteil (iv) enthält:

- (i) — ein lineares Polymer mit einer Glasumwandlungstemperatur von 50°C oder höher und einem Durchschnittsmolekulargewicht (Massemittel) von etwa $3,0 \times 10^4$ oder höher;
- (ii) — ein Monomer mit einer ethylenisch ungesättigten Bindung;
- (iii) — ein Epoxyharz, das mindestens eine Verbindung mit einer oder mehr als einer Epoxygruppe im Molekül enthält;
- (iv) — ein Polymerisationsinitiator, der dazu befähigt ist, bei der Bestrahlung durch Strahlen mit wirksamer Energie eine Lewis-Säure zu erzeugen.

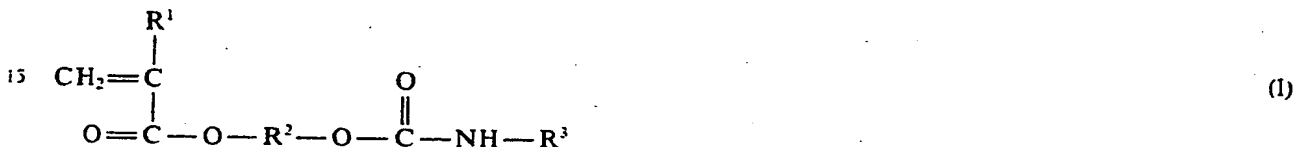
Nachstehend werden die bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung beschrieben.

Die durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare, erfindungsgemäße Harzmischung enthält als einen wesentlichen Bestandteil (i) ein lineares Polymer mit einer Glasumwandlungstemperatur von 50°C oder höher und einem Durchschnittsmolekulargewicht (Massemittel) von etwa $3,0 \times 10^4$ oder höher, um die Verwendungsmöglichkeit zu erhalten, daß die Mischung in Form eines festen Films gehalten werden kann, wenn die Mischung beispielsweise als Trockenfilm verwendet wird, und um ferner einen durch Härtung gebildeten Muster eine ausgezeichnete mechanische Festigkeit zu verleihen.

Wenn die Glasumwandlungstemperatur und das Durchschnittsmolekulargewicht (Massemittel) des vorstehend erwähnten linearen Polymers niedriger sind als die vorstehend erwähnten Werte, kann z.B. bei der

Herstellung eines Trockenfilms die als feste Harzschicht auf einem Substrat wie z.B. einer Kunststoffolie gebildete Mischung während der Lagerung allmählich fließen und dabei Runzeln bilden oder eine ungleichmäßige Schichtdicke hervorrufen, so daß kein guter Trockenfilm erhalten werden kann.

- Zu Beispielen für ein solches (A) lineares Polymer können thermoplastische Copolymere aus (A) einem Monomer, dessen Homopolymer relativ steife Eigenschaften hat und das eine Glasumwandlungstemperatur liefern kann, wie sie vorstehend erwähnt wurde, als Hauptbestandteil und einem Monomer, das aus (B) hydroxylgruppenhaltigen Acrylmonomeren, (C) amino- oder alkylaminogruppenhaltigen Acrylmonomeren, (D) carboxylgruppenhaltigen Acryl- oder Vinylmonomeren, (E) N-Vinylpyrrolidon oder dessen Derivaten und (F) Vinylpyridin oder dessen Derivaten, die hydrophile Eigenschaften haben und der im Rahmen der Erfindung zu verwendenden Harzmischung ein ausgezeichnetes Haftvermögen verleihen können, oder (G) einem Monomer, das durch die folgende Formel I:



- (worin R¹ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist; R² eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe ist, die im Inneren eine Etherbindung enthalten kann und mit Halogenatomen substituiert sein kann; und R³ eine Alkyl- oder eine Phenylalkylgruppe mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe ist) wiedergegeben wird und das der erfindungsgemäßen Mischung eine starke Agglomerationsfestigkeit verleihen und die mechanische Festigkeit der Mischung verbessern kann, ausgewählt ist, als einem zweiten Bestandteil für die Copolymerisation, der in einer Menge von 40 Mol-% oder darunter enthalten ist, gehören.

- Zu besonderen Beispielen für das als Bestandteil (A) zu verwendende Monomer können Alkylmethacrylate, die in ihrer Alkylgruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten, wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Isobutylmethacrylat und t-Butylmethacrylat; Acrylnitril und Styrol gehören. Diese Monomere sind in dem linearen Copolymer vorzugsweise in einer Menge von 60 Mol-% oder mehr enthalten, um dem linearen Copolymer die vorstehend erwähnte Glasumwandlungstemperatur zu verleihen.

- Nachstehend werden besondere Beispiele für die als zweiter Bestandteil zu verwendenden Monomere (B) bis (G) gezeigt. Zu Beispielen für das hydroxylgruppenhaltige Acrylmonomer (B) gehören 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat [nachstehend sind unter dem Ausdruck "... (meth)acrylat" ... acrylat und ... methacrylat zu verstehen], 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Chlor-2-hydroxypropyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 3-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 5-Hydroxypentyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat und ein Monoester von 1,4-Cyclohexandimethanol mit Acryl- oder Methacrylsäure; ferner gehören dazu die Acrylmonomere, die unter dem Handelsnamen Aronix M5700 (hergestellt durch Toa Gosei Kagaku K.K.); TONE M100 (Caprolactonacrylat, hergestellt durch Union Carbide K.K.); Light Ester HO-mpp (hergestellt durch Kyoeisha Yushi Kagaku Kogyo K.K.) oder Light Ester M-600A (Handelsname von 2-Hydroxy-3-phenoxypropylacrylat, hergestellt durch Kyoeisha Yushi Kagaku Kogyo K.K.) bekannt sind; Monoester von Additionsreaktionsprodukten von zweiwertigen Alkoholen wie z.B. 1,10-Decandiol, Neopentylglykol, Bis(2-hydroxyethyl)terephthalat und Bisphenol A mit Ethylenoxid oder Propylenoxid mit (Meth)acrylsäure usw.

- Zu Beispielen für das amino- oder alkylaminogruppenhaltige Acrylmonomer (C) gehören (Meth)acrylamid, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, N,N-Di-t-butylaminoethyl(meth)acrylamid usw.

- Zu Beispielen für das carboxylgruppenhaltige Acryl- oder Vinylmonomer (D) gehören (Meth)acrylsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Monomere, die unter dem Handelsnamen Aronix M-5400 und Aronix M-5500 usw. bekannt sind (hergestellt durch Toa Gosei Kagaku K.K.).

- Zu Beispielen für Vinylpyridin oder dessen Derivate (F) gehören 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 2-Vinyl-6-methylpyridin, 4-Vinyl-1-methylpyridin, 2-Vinyl-5-ethylpyridin, 4-(4-Piperidinoethyl)pyridin usw.

- Alle vorstehend erwähnten Monomere (B) bis (F) haben hydrophile Eigenschaften und verleihen der erfindungsgemäßen Mischung Filmhaftungs- bzw. Filmadhäsionseigenschaften, wenn sie auf ein Substrat wie z.B. Glas, keramische Werkstoffe, Kunststoffe usw. aufgeklebt wird.

- Zu besonderen Beispielen für das Monomer (G), das durch die Formel I wiedergegeben wird, gehören (α-Alkyl)acrylsäureester mit einer oder mehr als einer Urethanbindung in einem Molekül, die durch die Umsetzung von (α-Alkyl)acrylsäureester, die in einem Molekül eine Hydroxylgruppe enthalten, mit Monoisocyanatverbindungen erhalten werden. In dem durch die Formel I wiedergegebenen Monomer kann R² irgendeine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe sein, die innere Etherbindung haben kann oder mit Halogenatomen substituiert sein kann; und R² ist vorzugsweise eine Alkylengruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, die mit Halogenatomen substituiert sein kann, eine alicyclische Kohlenwasserstoffgruppe wie z.B. 1,4-Bismethylen-cyclohexan, eine Kohlenwasserstoffgruppe, die einen aromatischen Ring enthält, z.B. Bisphenyldimethylmethan, usw.

- Zu Beispielen für die (Meth)acrylsäureester mit mindestens einer Hydroxylgruppe in einem Molekül, die für die Herstellung des durch die Formel I wiedergegebenen Monomers einzusetzen sind, gehören 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Chlor-2-hydroxypropyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 3-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 5-Hydroxypentyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat und Light Ester HO-mpp (hergestellt durch Kyoeisha Yushi Kagaku Kogyo K.K.). Als (α-Alkyl)acrylsäureester mit einer Hydroxylgruppe in einem Molekül können gleichermaßen (a) Ester von aliphatischen oder aromatischen zweiwertigen Alkoholen mit (Meth)acrylsäure und (b) (Meth)acrylsäureester von Monoepoxyverbindungen verwendet werden.

Zu Beispielen für den zweiwertigen Alkohol, der in den vorstehend erwähnten Estern (a) zu verwenden ist, gehören 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,10-Decandiol, Neopentylglykol, Bis-(2-hydroxyethyl)terephthalat und Additionsreaktionsprodukte von 2 bis 10 mol Ethylenoxid oder Propylenoxid, die an Bisphenol A addiert bzw. angelagert sind. Andererseits können als Monoepoxyverbindungen, die in den vorstehend erwähnten Estern (b) zu verwenden sind, Epolight M-1230 (Handelsname, hergestellt durch Kyoeisha Yushi Kogyo K.K.), Phenylglycidylether, Cresylglycidylether, Butylglycidylether, Octylenoxid, n-Butylphenolglycidylether usw. erwähnt werden.

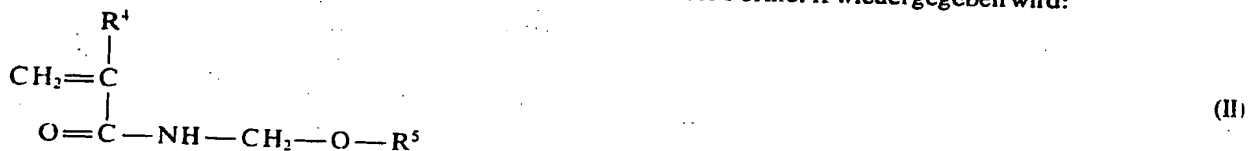
Als Monoisocyanatverbindung, die für die Herstellung des durch die Formel I wiedergegebenen Monomers zu verwenden ist, können Alkylmonoisocyanate mit einer Isocyanatgruppe, die an Alkylgruppen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen angelagert ist, Phenylisocyanat, Crexylmonoisocyanat usw. erwähnt werden.

Das Monomer, das durch die Formel I wiedergegeben wird, sollte in dem linearen Copolymer vorzugsweise in einer Menge bis zu 50 Mol-% enthalten sein. Wenn der Gehalt 50 Mol-% überschreitet, hat die erhaltene Mischung eine merklich verminderte Erweichungstemperatur, wodurch sich z.B. die Probleme ergeben, daß die Oberflächenhärte des durch Härtung der Mischung erhaltenen Musters vermindert sein kann oder daß die chemische Beständigkeit wegen einer Quellung verschlechtert sein kann.

Die erfindungsgemäße Mischung kann in verschiedenen Formen, z.B. als Lösung, als fester Film usw., verwendet werden, und die Anwendung der Mischung in der Ausführungsform eines Trockenfilms ist besonders vorteilhaft, weil der Trockenfilm leicht gehandhabt werden kann und auch weil die Filmdicke leicht gesteuert werden kann. Natürlich gibt es bei der Anwendung der Mischung in Form einer Lösung kein Problem.

Vorstehend ist hauptsächlich der Fall der Verwendung eines thermoplastischen, linearen Polymers beschrieben worden, jedoch ist im Rahmen der Erfindung auch die Anwendung eines wärmevernetzbaaren oder photochemisch vernetzbaaren, linearen Polymers möglich.

Ein wärmevernetzbares, lineares Polymer kann beispielsweise dadurch erhalten werden, daß in ein thermoplastisches, lineares Polymer, wie es vorstehend beschrieben wurde, als zweiter Bestandteil der Copolymerisation ein wärmevernetzbares Monomer eingeführt wird, das durch die Formel II wiedergegeben wird:



(worin R^4 Wasserstoff oder eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist und R^5 Wasserstoff oder eine Alkyl- oder Acylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, die eine Hydroxylgruppe enthalten kann). Das Monomer, das durch die vorstehend Formel II wiedergegeben wird, ist nicht nur wärmevernetzbar, sondern hat auch hydrophile Eigenschaften; wegen der Wärmevernetzbarkeit können in der erfindungsgemäßen Harzmischung für die Bildung eines gehärteten Harzfilms ausgezeichnete Eigenschaften als Konstruktionsmaterial wie z.B. Hitzebeständigkeit, chemische Beständigkeit oder mechanische Festigkeit gezeigt werden, während wegen der hydrophilen Eigenschaften des Monomers eine hervorragende Haftung an einem Substrat gezeigt werden kann.

Zu Beispielen für das Monomer, das durch die Formel II wiedergegeben wird, gehören N-Methylol(meth)acrylamid [nachstehend sind unter dem Ausdruck "... (meth)acrylamid" ...acrylamid und ...methacrylamid zu verstehen], N-Propoxymethyl(meth)acrylamid, N-n-Butoxymethyl(meth)acrylamid, β -Hydroxyethoxymethyl(meth)acrylamid, N-Ethoxymethyl(meth)acrylamid, N-Methoxymethyl(meth)acrylamid, N-Acetoxyethyl(meth)acrylamid, α -Hydroxymethyl-N-methylolacrylamid, α -Hydroxyethyl-N-butoxymethylacrylamid, α -Hydroxypropyl-N-propoxymethylacrylamid, α -Ethyl-N-methylolacrylamid, α -Propyl-N-methylolacrylamid usw.

Diese Monomere, die durch die Formel II wiedergegeben werden haben natürlich hydrophile Eigenschaften, und die zeigen auch Kondensations-Vernetzbarkeit durch Erhitzen und bilden im allgemeinen durch Eliminierung von Wasser- oder Alkoholmolekülen bei einer Temperatur von 100°C oder einer höheren Temperatur vernetzte Bindungen bzw. Brücken, wodurch auch in dem linearen copolymerisierten Polymer selbst nach der Härtung eine Netzwerkstruktur gebildet wird. Infolgedessen können die chemische Beständigkeit und die mechanische Festigkeit des durch Härtung erhaltenen Musters weiter verbessert werden.

Im Fall der Verwendung eines wärmehärtbaren, linearen Polymers sollten diese Monomere, die durch die Formel II wiedergegeben werden, in dem linearen Polymer vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 30 Mol-% enthalten sein. Mit einem Gehalt, der innerhalb des vorstehend erwähnten Bereichs liegt, kann eine ausreichende chemische Beständigkeit, die auf der Wärmehärtbarkeit basiert, verliehen werden. Im Gegensatz dazu kann bei einem Gehalt, der 30 Mol-% überschreitet, z.B. das Problem auftreten, daß das durch die Härtung erhaltene Muster brüchig ist.

Als Monomere verschieden sind, können als Bestandteil für die Copolymerisation geeigneterweise Monomere, die durch thermische Ringöffnung vernetzbar sind, wie z.B. Glycidyl(meth)acrylat usw., verwendet werden, wodurch ebenfalls dieselbe Wirkung wie im Fall der Monomere mit der vorstehend erwähnten Formel II erzielt werden kann.

Das photochemisch vernetzbare, lineare Polymer kann z.B. erhalten werden, indem in das lineare Polymer durch die nachstehend als Beispiele aufgeführten Verfahren eine photopolymerisierbare Seitenkette eingeführt wird. Als Beispiele für solche Verfahren können erwähnt werden:

- i. ein Verfahren, bei dem ein carboxylgruppenhaltiges Monomer, typischerweise (Meth)acrylsäure usw., oder ein Monomer, das eine Aminogruppe oder eine tertiäre Aminogruppe enthält, copolymerisiert wird, worauf eine Umsetzung mit Glycidyl(meth)acrylat durchgeführt wird, usw.;
- j. ein Verfahren, bei dem eine partielle Urethanverbindung von Polyisocyanat mit einer Isocyanatgruppe

und einer oder mehr als einer Acrylsäureestergruppe in einem Molekül mit der Hydroxylgruppe, der Aminogruppe oder der Carboxylgruppe, die in der Pfropfpolymerkette vorhanden ist, umgesetzt wird;
 k. ein Verfahren, bei dem Acrylsäurechlorid mit den Hydroxylgruppen, die in der Pfropfpolymerkette vorhanden sind, umgesetzt wird;

l. ein Verfahren, bei dem ein Säureanhydrid mit der Hydroxylgruppe, die in der Pfropfpolymerkette vorhanden ist, umgesetzt wird, worauf eine Umsetzung mit Glycidyl(meth)acrylat durchgeführt wird;

m. ein Verfahren, bei dem die Hydroxylgruppe, die in der Pfropfpolymerkette vorhanden ist, mit dem in (F) als Beispiel angeführten, durch Kondensation vernetzbaren Monomer kondensiert wird, wobei eine Acrylamidgruppe in der Seitenkette zurückgelassen wird, oder

n. ein Verfahren, bei dem die Hydroxylgruppe, die in der Pfropfpolymerkette vorhanden ist, mit Glycidyl(meth)acrylat umgesetzt wird, usw.

Wenn das lineare Polymer im Rahmen der Erfindung wärmevernetzbar ist, wird nach der Bildung eines Musters mittels Bestrahlung durch Strahlen mit wirksamer Energie vorzugsweise eine Erhitzung durchgeführt. Andererseits gibt es auch in dem Fall eines photopolymerisierbaren, linearen Polymers bei der Durchführung der Erhitzung innerhalb des Bereichs, der im Hinblick auf die Hitzebeständigkeit des Substrats zulässig ist, kein Problem, und durch die Erhitzung können wünschenswertere Ergebnisse erzielt werden.

Wie es vorstehend erläutert wurde, können die linearen Polymers, die im Rahmen der Erfindung zu verwenden sind, grob in diejenigen ohne Härbarkeit, in diejenigen mit photochemischer Vernetzbarkeit und in diejenigen mit Wärmevernetzbarkeit eingeteilt werden. In jedem Fall ermöglicht das lineare Polymer die Bildung eines genauen bzw. präzisen Musters, indem es der erfindungsgemäßen Mischung in ihren Härtungsschritten (d.h., bei der Bildung eines Musters mittels Bestrahlung durch Strahlen mit wirksamer Energie und einer gegebenenfalls durchgeführten Wärmehärtung) die Fähigkeit verleiht, ihre Form beizubehalten, und ferner verleiht das lineare Polymer dem durch Härtung erhaltenen Muster ein ausgezeichnetes Haft- bzw. Klebvermögen, eine hervorragende chemische Beständigkeit sowie eine hohe mechanische Festigkeit.

Das Monomer (ii) mit einer ethylenisch ungesättigten Bindung, das in der erfindungsgemäßen Harzmischung zu verwenden ist, ist ein Bestandteil, der es ähnlich wie das nachstehend beschriebene Epoxyharz (iii) oder zusammen mit dem Epoxyharz (iii) ermöglicht, daß die erfindungsgemäße Mischung Härbarkeit durch Strahlen mit wirksamer Energie zeigt und daß der erfindungsgemäßen Harzmischung insbesondere eine sehr gute Empfindlichkeit gegenüber Strahlen mit wirksamer Energie verliehen wird. Das Monomer (ii) sollte vorzugsweise einen Siedepunkt von 100°C oder höher unter Atmosphärendruck haben und vorzugsweise zwei oder mehr als zwei ethylenisch ungesättigte Bindungen enthalten. Es können verschiedene bekannte Monomere verwendet werden, die mittels Bestrahlung durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbar sind.

Zu besonderen Beispielen für solche Monomere mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten Bindungen gehören a. Acrylsäureester- oder Methacrylsäureester von polyfunktionellen Epoxyharzen mit zwei oder mehr Epoxygruppen in einem Molekül, b. Acrylsäureester oder Methacrylsäureester von Alkylenoxid-Addukten mehrwertiger Alkohole, c. Polyesteracrylate mit einer Acrylsäureestergruppe an den Enden der Molekülketten von Polyestern mit Molekulargewichten von 500 bis 3000, die aus zweibasiger Säure und zweiwertigem Alkohol gebildet sind, und d. die Produkte der Umsetzung zwischen mehrwertigen Isocyanaten und Acrylsäuremonomeren mit Hydroxylgruppen. Die vorstehend erwähnten Monomere a. bis d. können urethanmodifizierte Produkte mit Urethanbindungen in den Molekülen sein.

Beispiele für die zu a. gehörenden Monomere sind Acrylsäureester und Methacrylsäureester derjenigen polyfunktionellen Epoxyharze, die als nachstehend beschriebenen Epoxyharzbestandteil (iii) zu verwenden sind.

Beispiele für die zu b. gehörenden Monomere sind Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat usw. und die Monomere, die unter den Handelsnamen KAYARD HX-220, HX-620, D-310, D-320, D-330, DPFA, R-604, DPCA-20, DPCA-30, DPCA-60 und DPCA-120 (alle durch Nippon Kayaku K.K. hergestellt) bekannt sind. Als Monomer b. können auch die Monomere verwendet werden, die unter den Handelsnamen NK Ester BPE-200, BPE-500, BPE-1300 und A-BPE-4 (alle durch Shin Nakamura Kagaku K.K. hergestellt) bekannt sind.

Als Beispiele für die zu c. gehörenden Monomere können die Monomere erwähnt werden, die unter den Handelsnamen Aronix M-6100, M-6200, M-6250, M-6300, M-6400, M-7100, M8030, M-8060 und M-8100 (alle durch Toa Gosei Kagaku K.K. hergestellt) bekannt sind. Beispiele für die zu c. gehörenden Monomere mit Polyester-Urethanbindungen sind die Monomere, die unter den Handelsnamen Aronix M-1100 und Aronix M-1200 (alle durch Toa Gosei Kagaku K.K. hergestellt) bekannt sind.

Als Beispiele für die zu d. gehörenden Monomere können die Reaktionsprodukte der Umsetzung zwischen Polyisocyanaten wie z.B. Tolylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat, Lysindiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat usw. und hydroxylgruppenhaltigen Acrylmonomeren erwähnt werden, und es ist möglich, die Reaktionsprodukte zu verwenden, die durch Zugabe von hydroxylgruppenhaltigen (Meth)acrylsäureestern zu Polyisocyanatverbindungen, die unter den Handelsnamen Sumidule N (Biuretderivat von Hexamethylendiisocyanat) und Sumidule L (mit Trimethylolpropan modifiziertes Produkt aus Tolylendiisocyanat) (alle durch Sumitomo Bayer Urethane K.K. hergestellt) usw. bekannt sind, erhalten werden. Als typische Beispiele für das hierin erwähnte hydroxylgruppenhaltige Acrylmonomer können (Methacrylsäureester, vorzugsweise Hydroxyethylacrylat, Hydroxymethacrylat oder Hydroxypropylacrylat, eingesetzt werden. Es ist auch möglich, andere Acrylmonomere, die Hydroxylgruppen enthalten, zu verwenden, die vorstehend als brauchbare Monomere für die Herstellung des Monomers der Formel II des linearen Polymers erwähnt wurden.

Zusätzlich zu den vorstehend erwähnten Monomeren mit zwei oder mehr ethylenisch ungesättigten Bindungen können zusammen mit diesen Monomeren auch Monomere mit nur einer ethylenisch ungesättigten Bindung, wie sie nachstehend erwähnt werden, verwendet werden. Als Beispiele für solche Monomere mit nur einer

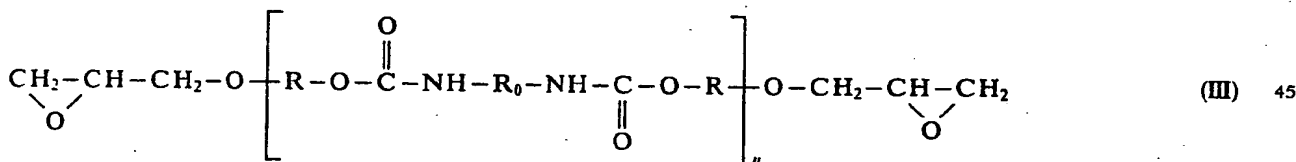
ethylenisch ungesättigten Bindung können carboxylgruppenhaltige ungesättigte Monomere wie z.B. Acrylsäure und Methacrylsäure; glycidylgruppenhaltige ungesättigte Monomere wie z.B. Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat; C₂- bis C₈-Hydroxylalkylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure wie z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat und Hydroxypropylmethacrylat; Monoester von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol wie z.B. Polyethylenglykolmonoacrylat, Polyethylenglykolmonomethacrylat, Polypropylenglykolmonoacrylat und Polypropylenglykolmonomethacrylat; C₁- bis C₁₂-Alkyl- oder Cycloalkylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure wie z.B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, Butylacrylat, Hexylacrylat, Octylacrylat, Laurylacrylat, Cyclohexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Octylmethacrylat, Laurylmethacrylat und Cyclohexylmethacrylat; andere Monomere wie z.B. Styrol, Vinyltoluol, Methylstyrol, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylisobutylether, Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure- oder Methacrylsäureaddukt von Alkylglycidylether, Vinylpyrrolidon, Dicyclopentenylloxethyl(meth)acrylat, mit ε-Caprolactam modifiziertes Hydroxyalkyl(meth)acrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, Phenoxyethylacrylat und andere erwähnt werden.

Der erfindungsgemäßen Mischung kann durch die Verwendung des vorstehend erwähnten Monomers (ii) mit ethylenisch ungesättigten Bindungen eine hohe Empfindlichkeit gegenüber und eine zufriedenstellende Härbarkeit durch Strahlen mit wirksamer Energie verliehen werden.

Das Epoxyharz (iii), das in der erfindungsgemäßen Harzmischung zu verwenden ist und eine oder mehr als eine Verbindung mit einer oder mehr als einer Epoxygruppe in einem Molekül enthält, ist ein Bestandteil, der es allein oder zusammen mit dem Monomer (ii) mit ethylenisch ungesättigten Bindungen, das vorstehend beschrieben wurde, wegen der Wirkung des nachstehend beschriebenen Polymerisationsinitiators (iv) ermöglicht, daß die erfindungsgemäße Mischung eine hochempfindliche und zufriedenstellende Härbarkeit durch Strahlen mit wirksamer Energie zeigt, und zusätzlich dazu dem gehärteten Film aus der erfindungsgemäßen Harzmischung, wenn er gebildet wird, indem die erfindungsgemäße Harzmischung im flüssigen Zustand auf verschiedene Substrate wie z.B. Glas, Kunststoffe oder keramische Werkstoffe aufgetragen und dann gehärtet wird, oder wenn er in Form eines Trockenfilms verwendet wird, der auf verschiedene Substrate aufgeklebt wird, ein besseres Haftvermögen an einem Substrat und eine bessere Wasserfestigkeit, chemische Beständigkeit und Formbeständigkeit usw. verleiht.

In der erfindungsgemäßen Harzmischung kann ohne besondere Einschränkung irgendein Epoxyharz verwendet werden, das mindestens eine Verbindung mit einer oder mehr als einer Epoxygruppe in einem Molekül enthält. Im Hinblick auf z.B. die chemische Beständigkeit oder die mechanische Festigkeit des gehärteten Films, der durch Härtung der erfindungsgemäßen Harzmischung erhalten wird, oder auf die hohe Haltbarkeit als Konstruktionsmaterial oder im Hinblick auf die Bearbeitbarkeit während der Bildung verschiedener Muster, die aus dem gehärteten Film der erfindungsgemäßen Mischung bestehen, auf einem Substrat und auf das Auflösungsvermögen der gebildeten Muster usw. wird jedoch vorzugsweise ein Epoxyharz verwendet, das mindestens eine Verbindung mit zwei oder mehr als zwei Epoxygruppen in einem Molekül enthält.

Zu Beispielen für das Epoxyharz, das zwei oder mehr als zwei Epoxygruppen in einem Molekül enthält, gehören Epoxyharze, wie sie durch den Bisphenol-A-Typ, den Novolak-Typ und den alicyclischen Typ vertreten werden, und polyfunktionelle Epoxyharze wie z.B. Bisphenol S, Bisphenol F, Tetrahydroxyphenylmethantstraglycidylether, Resorcindiglycidylether, Glycerintriglycidylether, Pentaerythrittriglycidylether, Isocyanursäuretriglycidylether, Epoxyurethanharze, die durch die folgende Formel III wiedergegeben werden:



(worin R eine Alkylengruppe oder eine Hydroxyalkylengruppe bedeutet und R₀ oder eine Alkylengruppe



bedeutet) usw. und Mischungen, die mindestens eines dieser Epoxyharze enthalten.

Zu besonderen Beispielen für diese polyfunktionellen Epoxyharze gehören die nachstehend erwähnten. D.h., das Epoxyharz des Bisphenol-A-Typs kann beispielsweise Epicoat 828, 834, 871, 1001, 1004 (Handelsnamen, hergestellt durch Shell Chemical Co.), DER 331-J, 337-J, 661-J, 664-J, 667-J (hergestellt durch Dow Chemical Co.) oder Epicrone 800 (Handelsname, hergestellt durch Dainippon Ink Kagaku Kogyo K.K.) usw. sein. Das Epoxyharz des Novolak-Typs kann beispielsweise Epicoat 152, 154, 172 (Handelsnamen, hergestellt durch Shell Chemical Co.), Araldite EPN 1138 (Handelsname, hergestellt durch Ciba Geigy Co.) oder DER 431, 438, 439 (Handelsnamen, hergestellt durch Dow Chemical Co.) usw. sein. Das alicyclische Epoxyharz kann beispielsweise Araldite CY-175, -176, -179, -182, -184, -192 (Handelsnamen, hergestellt durch Ciba Geigy Co.), Chissonox 090, 091, 092, 301, 313 (Handelsnamen, hergestellt durch Chisso K.K.), CYRYCURE 6100, 6110, 6200 oder ERL 4090, 4617, 2256, 5411 (Handelsnamen, hergestellt durch Union Carbids Co.) usw. sein. Der mehrwertige Glycidylether eines aliphatischen mehrwertigen Alkohols kann beispielsweise Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Neopentylglykoldiglycidylether, 1,6-Hexyndiolglycidylether, Glycerindiglycidylether, Trimethylolpropantriglycidylether, ein Diglyci-

dylether von hydriertem Bisphenol A, 2,2-Dibromneopentylglycidylether usw. sein; der von einem aromatischen mehrwertigen Alkohol abgeleitete mehrwertige Glycidylether kann beispielsweise ein Dyglycidylether eines Additionsprodukts von 2 bis 16 mol eines Alkylenoxids, die an Bisphenol A addiert bzw. angelagert sind, ein Diglycidylether eines Additionsprodukts von 2 bis 16 mol eines Alkylenoxids, die an Bisphenol F addiert bzw. angelagert sind, oder ein Glycidylether eines Additionsprodukts von 2 bis 16 mol eines Alkylenoxids, die an Bisphenol S addiert bzw. angelagert sind, sein.

Andererseits gehören zu Beispielen für die Verbindungen, die in einem Molekül eine Epoxygruppe enthalten, Olefinoxide, Octylenoxids, Butylglycidylether, Glycidylmethacrylat, Allylglycidylether, Styroloxid, Phenylglycidylether, n-Butylphenolglycidylether, 3-Pentadecylphenylglycidylether, Cyclohexanvinylmonoxid, α -Pinenoxid, der Glycidylester von tert.Carbonsäure und Mischungen davon.

Diese monofunktionellen Epoxyharze können zusammen mit dem polyfunktionellen Epoxyharz, wie es vorstehend erwähnt wurde, oder auch einzeln verwendet werden.

Das vorstehend beschriebene Epoxyharz (iii) verleiht der erfindungsgemäßen Harzmischung infolge der Wirkung einer Lewis-Säure, die mittels Bestrahlung eines nachstehend beschriebenen Polymerisationsinitiators (iv) durch Strahlen mit wirksamer Energie erzeugt wird, auf die Epoxygruppen des Epoxyharzes (iii) zusammen mit dem vorstehend beschriebenen Monomer (ii) mit ethylenisch ungesättigten Bindungen eine hochempfindliche und zufriedenstellende Härtebarkeit durch Strahlen mit wirksamer Energie, wodurch bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Mischung die Bildung eines präzisen Musters mit hohem Auflösungsvermögen ermöglicht wird sowie wegen der Epoxyharzen innewohnenden Wärmehärtebarkeit ein gutes Haftvermögen an einem Substrat, eine gute chemische Beständigkeit und eine gute Formbeständigkeit usw. erzielt werden.

Der Polymerisationsinitiator (iv), der in der erfindungsgemäßen Harzmischung zu verwenden und dazu befähigt ist, bei der Bestrahlung durch Strahlen mit wirksamer Energie eine Lewis-Säure zu erzeugen, ist ein Bestandteil für die Härtung des vorstehend erwähnten Epoxyharzes (iii) durch die Wirkung der Lewis-Säure, der es ebenso wie das vorstehend beschriebene Monomer (ii) mit ethylenisch ungesättigten Bindungen ermöglicht, daß die erfindungsgemäße Harzmischung eine hochempfindliche und zufriedenstellende Härtebarkeit durch Strahlen mit wirksamer Energie zeigt. Als ein solcher Polymerisationsinitiator (iv) können vorzugsweise z.B. aromatische Oniumsalzverbindungen, die Photoempfindlichkeit zeigen und ein zu der Gruppe VIa des Periodensystems gehörendes Element enthalten, wie sie in der Japanischen Patentpublikation 14278/1977 offenbart sind, oder aromatische Oniumsalzverbindungen, die Photoempfindlichkeit zeigen und ein zu der Gruppe Va des Periodensystems gehörendes Element enthalten, wie sie in der Japanischen Patentpublikation 14279/1977 offenbart sind, oder aromatisch Haloniumsalze, die Photoempfindlichkeit zeigen, wie sie in der Japanischen Patentpublikation 14277/1977 offenbart sind, verwendet werden. Diese aromatischen Oniumsalzverbindungen oder aromatischen Haloniumsalzverbindungen haben alle die Eigenschaft, daß sie das Epoxyharz (iii) durch Freisetzen einer Lewis-Säure bei der Bestrahlung durch Strahlen mit wirksamer Energie härten.

Als typische Beispiele für die aromatischen Oniumsalzverbindungen, die Photoempfindlichkeit zeigen und ein zu der Gruppe VIa oder ein zu der Gruppe Va des Periodensystems gehörendes Element enthalten, können die Verbindungen der folgenden Formel IV erwähnt werden:



(worin R^6 eine einwertige, aromatische organische Gruppe bedeutet, R^7 eine einwertige, aliphatische organische Gruppe ist, die aus Alkalgruppen, Cycloalkylgruppen und substituierten Alkylgruppen ausgewählt ist, R^8 eine aus aliphatischen Gruppen und aromatischen Gruppen ausgewählte, mehrwertige organische Gruppe für die Bildung einer heterocyclischen oder kondensierten Ringstruktur ist, X ein zu der Gruppe VIa des Periodensystems gehörendes Element ist, das aus Schwefel, Selen und Tellur ausgewählt ist, oder ein zu der Gruppe Va des Periodensystems gehörendes Element ist, das aus Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut ausgewählt ist, M ein Metall oder ein Nichtmetall ist und Q ein Halogenatom ist, a eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, wenn X ein zu der Gruppe VIa des Periodensystems gehörendes Element ist, oder eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist, wenn X ein zu der Gruppe Va des Periodensystems gehörendes Element ist, b eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist, c 0 oder 1 ist, wenn X ein zu der Gruppe VIa des Periodensystems gehörendes Element ist, oder eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist, wenn X ein zu der Gruppe Va des Periodensystems gehörendes Element ist, f eine ganze Zahl von 2 bis 7 ist, die die Wertigkeit von M bedeutet, e eine ganze Zahl ist, die größer als f ist, jedoch nicht mehr als 8 beträgt, und die Summe von a, b und c 3 ist, wenn X ein zu der Gruppe VIa des Periodensystems gehörendes Element ist, oder 4 ist, wenn X ein zu der Gruppe Va des Periodensystems gehörendes Element ist, und $d = e - f$).

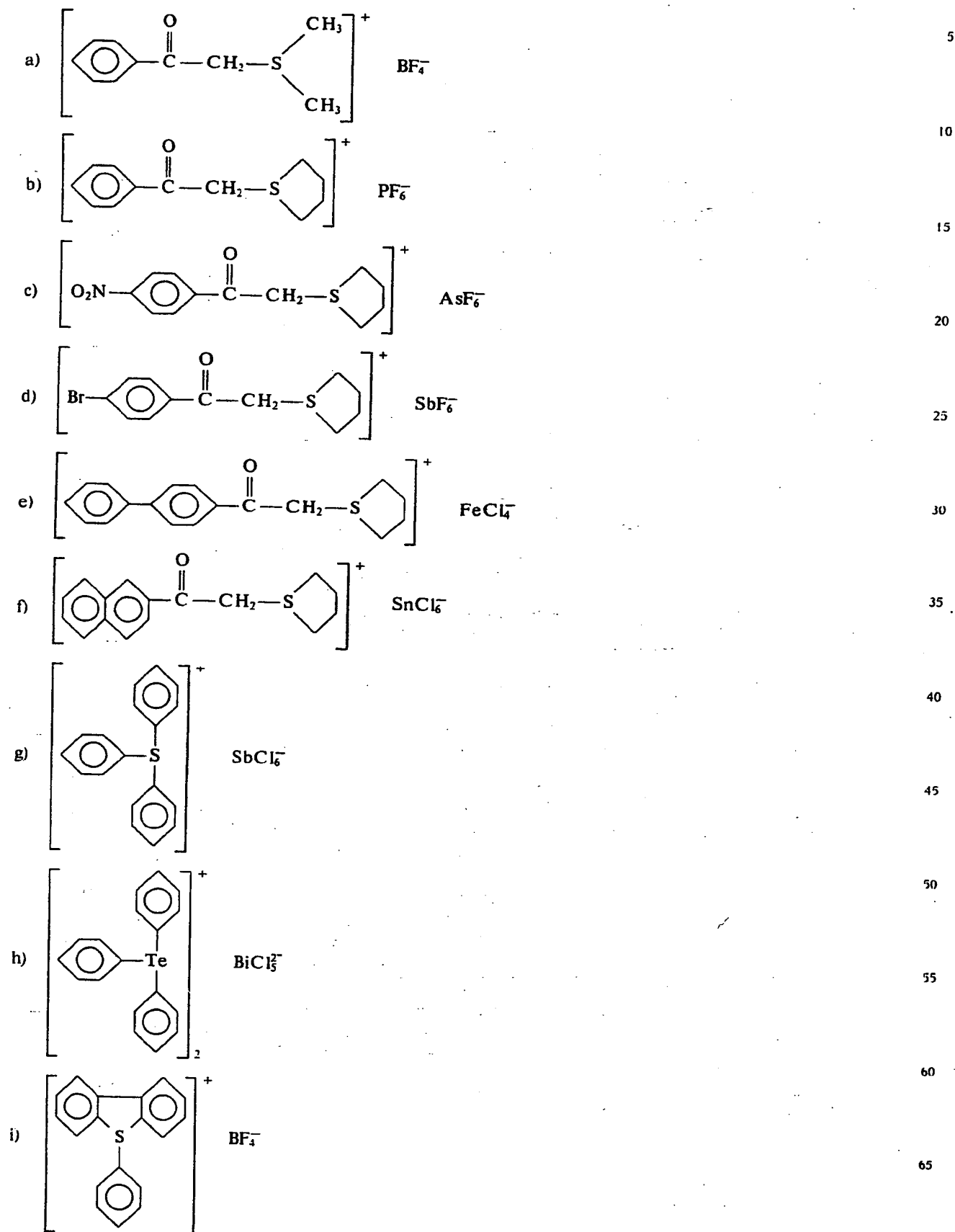
Andererseits können als Beispiele für die photoempfindlichen aromatischen Haloniumsalze die Verbindungen der folgenden Formel V erwähnt werden:

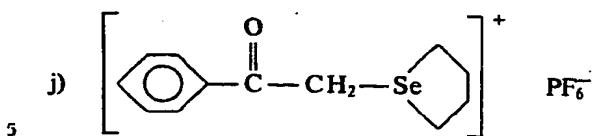


(worin R^9 eine einwertige, aromatische organische Gruppe bedeutet, R^{10} eine zweiwertige, aromatische organische Gruppe ist, X eine Halogengruppe ist, M ein Metall oder ein Nichtmetall ist ein Q eine Halogengruppe ist, g eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist und h 0 oder 1 ist, wobei die Summe von g und h gleich der Wertigkeit von X ist, i gleich k - 1 ist, l eine ganze Zahl von 2 bis 7 ist, die gleich der Wertigkeit von M ist, und k eine ganze Zahl ist, die größer als 1 ist und bis zu 8 beträgt).

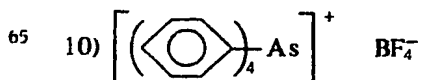
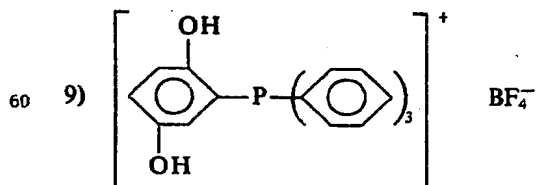
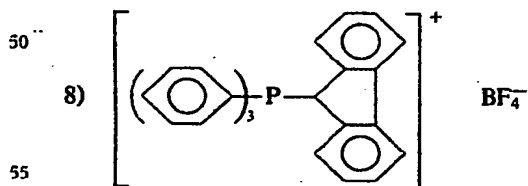
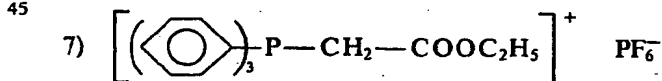
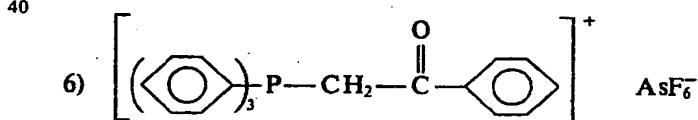
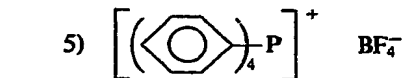
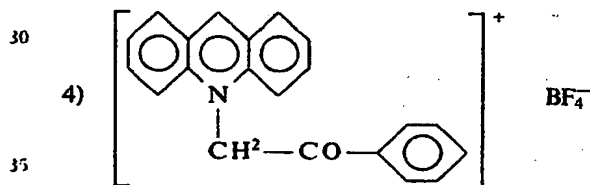
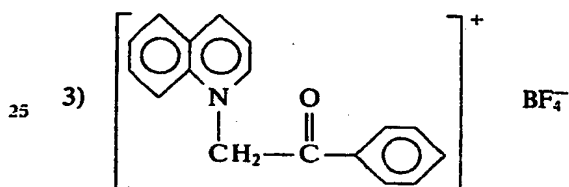
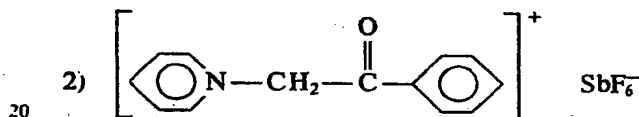
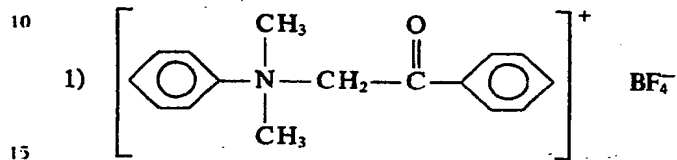
Als besondere Beispiele für die photoempfindlichen aromatischen Oniumsalzverbindungen, die ein zu der Gruppe VIa oder ein zu der Gruppe Va des Periodensystems gehörendes Element enthalten und in die erfin-

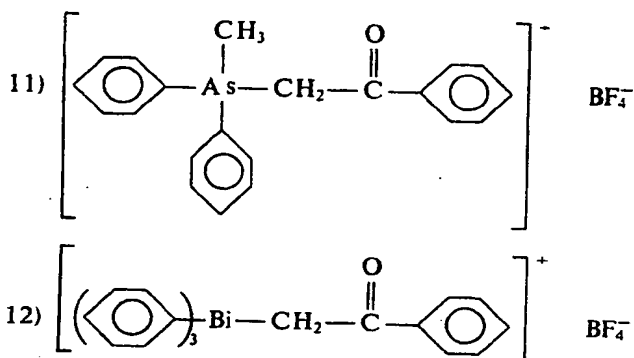
dingungsgemäße Harzmischung eingemischt werden können, können die nachstehend gezeigten photoempfindlichen aromatischen Oniumsalzverbindungen, die ein zu der Gruppe VIa Periodensystems gehörendes Element enthalten:



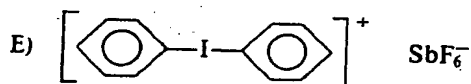
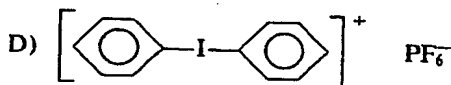
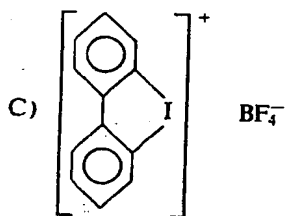
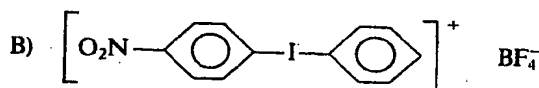
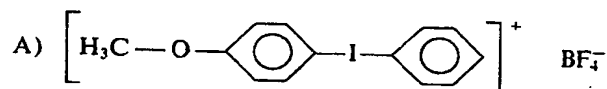


und die nachstehend gezeigten photoempfindlichen aromatischen Oniumsalzverbindungen, die ein zu der Gruppe Va des Periodensystems gehörendes Element enthalten, erwähnt werden:





Zu besonderen Beispielen für die photoempfindlichen aromatischen Haloniumsalze gehören beispielsweise:



Zusätzlich zu dem vorstehend beschriebenen Polymerisationsinitiator (iv), der eine Lewis-Säure freisetzt, können gewünschtenfalls auch Härtungsmittel, die im allgemeinen in weitem Maße als Härtungsmittel für Epoxyharze eingesetzt werden, wie z.B. Polyamin, Polyamid, Säureanhydrid, Bortrifluorid-Amin-Komplexe, Dicyandiamid, Imidazole, Komplexe von Imidazol mit Metall usw. verwendet werden.

Die Strahlen mit wirksamer Energie, die für die Härtung der durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbaren, erfindungsgemäßen Harzmischung anzuwenden sind, können UV-Strahlen oder Elektronenstrahlen sein, die in ausgedehnten Maße praktisch angewandt worden sind. Als Lichtquelle für UV-Strahlen können Hochdruck-Quecksilberlampen, Ultrahochdruck-Quecksilberlampen, Metallhalogenidlampen usw. verwendet werden, die reich an Licht mit Wellenlängen von 250 nm bis 450 nm sind, und zwar vorzugsweise solche Lampen, die mit einem in der Praxis zulässigen Abstand zwischen der Lampe und dem zu bestrahlenden Material bei einer Wellenlänge in der Nähe von 365 nm eine Lichtintensität von etwa 1 mW/cm² bis 100 mW/cm² liefern können. Für die Vorrichtung zur Bestrahlung mit Elektronenstrahlen gibt es keine besondere Einschränkung, jedoch ist eine Vorrichtung mit einer in dem Bereich von 5 bis 200 kJ/kg liegenden Dosis in der Praxis geeignet.

Die durch Strahlen mit wirksamer Energie gehärtbare, erfindungsgemäße Harzmischung kann durch die vorstehend beschriebenen Strahlen mit wirksamer Energie gehärtet werden, und in die Harzmischung kann zusätzlich zu dem vorstehend erwähnten Polymerisationsinitiator (iv) ein Radikalpolymerisationsinitiator, der dazu befähigt ist, freie organische Radikale zu bilden und der durch die Wirkung von Strahlen mit wirksamer Energie aktiviert werden kann, hineingegeben werden, um ferner dem vorstehend beschriebenen Monomer (ii) mit ethylenisch ungesättigten Bindungen eine ausgezeichnete Härtbarkeit durch Strahlen mit wirksamer Energie zu verleihen oder wenn ein lineares Polymer (i), das Photopolymerisierbarkeit zeigt, verwendet wird. Besonders in dem Fall, daß ein lineares Polymer (i), das Photopolymerisierbarkeit zeigt, verwendet wird und Strahlen mit wirksamer Energie angewandt werden, die Wellenlängen von 250 nm bis 450 nm haben, wird die Verwendung des vorstehend erwähnten Radikalpolymerisationsinitiators zusammen mit dem Polymerisationsinitiator (iv)

bevorzugt. Als Radikalpolymerisationsinitiator können ohne besonders Einschränkung bekannte Substanzen verwendet werden, die die Eigenschaft haben, durch Strahlen mit wirksamer Energie aktiviert zu werden, freie organische Radikale zu bilden und die Radikalpolymerisation zu initiieren.

Zu besonderen Beispielen für solche Radikalpolymerisationsinitiatoren gehören Benzil, Benzoinalkylether wie z.B. Benzoinisobutylether, Benzoinisopropylether, Benzoin-n-butylether, Benzoinethylether, Benzoinmethylether usw.; Benzophenone wie z.B. Benzophenon, 4,4'-Bis(N,N-diethylamino)-benzophenon, Benzophenonmethylether usw.; Anthrachinone wie z.B. 2-Ethylanthrachinon, 2-t-Butylanthrachinon usw.; Xanthone wie z.B. 2,4-Dimethylthioxanthon, 2,4-Diisopropylthioxanthon usw.; Acetophenone wie z.B. 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, α,α -Dichlor-4-phenoxyacetophenon, p-t-Butyltrichloracetophenon, p-t-Butyldichloracetophenon, 2,2-Diethoxyacetophenon, p-Dimethylaminoacetophenon usw. sowie Hydroxycyclohexylphenylketon (z.B. Irgacure 184, hergestellt durch Ciba Geigy Co.), 1-(4-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on (z.B. Darocure 1116, hergestellt durch MERCK Co.), 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on (Darocur 1173, hergestellt durch MERCK Co.) usw. als bevorzugte Radikalpolymerisationsinitiatoren. Zusätzlich zu diesen Radikalpolymerisationsinitiatoren können als Photopolymerisationsbeschleuniger Aminoverbindungen zugegeben werden.

Als Beispiele für die Aminoverbindungen, die die Photopolymerisationsbeschleuniger einzusetzen sind, können Ethanolamin, Ethyl-4-dimethylaminobenzoat, 2-(Dimethylamino)-ethylbenzoat, p-Dimethylaminobenzoätsäure-n-amylolester, p-Dimethylaminobenzoätsäureisoamylester usw. erwähnt werden.

Das Verhältnis der vorstehend erwähnten Materialien, aus denen die durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare, erfindungsgemäße Harzmischung gebildet ist, kann vorzugsweise derart sein, daß $L/(L + M + E)$ in dem Bereich von 0,2 bis 0,8 liegt und $E/(E + M)$ in dem Bereich von 0,3 bis 0,7 liegt, wobei L der Gehalt des linearen Polymers (i) in Masseteilen ist, M der Gehalt des Monomers (ii) mit ethylenisch ungesättigten Bindungen in Masseteilen ist und E der Gehalt des Epoxyharzes (iii) in Masseteilen ist, und der Polymerisationsinitiator (iv) ist vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 15 Masseteilen pro 100 Masseteile ($L + M + E$) enthalten (wobei in der vorstehenden Formel M oder E Null betragen kann).

Wenn $L/(L + M + E)$ kleiner als 0,2 ist, wird der Gehalt des linearen Polymers in der Harzmischung so klein, daß kein zufriedenstellendes, auf dem photopolymerisierten Polymer basierendes Haftvermögen an einem Substrat gezeigt werden kann oder daß im Fall der Verwendung eines Lösungsmittels das Trocknungsverhalten des Lösungsmittels verschlechtert werden kann, so daß die Oberfläche des durch Härtung erhaltenen Musters klebrig gemacht wird. Wenn $L/(L + M + E)$ größer als 0,8 ist, werden andererseits der Gehalt des Monomers mit ethylenisch ungesättigten Bindungen und der Gehalt des Epoxyharzes in der erfindungsgemäßen Harzmischung vermindert, wodurch die Empfindlichkeit gegenüber Strahlen mit wirksamer Energie herabgesetzt werden kann, so daß die Härtungsgeschwindigkeit während der Bildung eines Musters verlangsamt wird, oder einige Nachteile wie z.B. ein geringeres Auflösungsvermögen, eine schlechte chemische Beständigkeit oder eine ungenügende mechanische Festigkeit des gebildeten Musters usw. auftreten können.

Wenn in der erfindungsgemäßen Harzmischung ein durch die Wirkung von Strahlen mit wirksamer Energie zu aktivierender Radikalpolymerisationsinitiator verwendet wird, kann der Radikalpolymerisationsinitiator in einer Menge von 0,1 bis 20 Masseteilen, vorzugsweise von 1 bis 10 Masseteilen, bezogen auf 100 Masseteile der Harzbestandteile [(i) + (ii) + (iii)], die aus dem linearen Polymer (i), dem Monomer (ii) mit ethylenisch ungesättigten Bindungen und dem Epoxyharz (iii) bestehen, zugegeben. In der vorstehenden Formel kann (ii) oder (iii) Null betragen bzw. weggelassen werden.

Als Lösungsmittel, das einzusetzen ist, wenn die durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare, erfindungsgemäße Harzmischung in Form einer Lösung verwendet wird oder wenn die Mischung bei der Bildung eines Trockenfilms auf eine als Filmsubstrat dienende Kunststoffolie aufgebracht wird, können hydrophile Lösungsmittel wie z.B. Alkohole, Glykolether, Glykolester usw. verwendet werden. Es ist natürlich auch möglich, Mischungen zu verwenden, die diese hydrophilen Lösungsmittel als Hauptbestandteil enthalten, der gegebenenfalls in geeigneten Verhältnissen mit Ketonen wie z.B. Methylglykylketon, Methylisobutylketon usw., mit Estern wie z.B. Ethylacetat, Isobutylacetat usw., mit aromatischen Kohlenwasserstoffen wie z.B. Toluol, Xylol usw. oder ihren Halogenderivaten oder mit chlorhaltigen aliphatischen Lösungsmitteln wie z.B. Methylenchlorid, 1,1,1-Trichlorethan usw. vermischt ist. Diese Lösungsmittel können auch als Entwickler für die erfindungsgemäße Mischung verwendet werden.

Die durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare, erfindungsgemäße Harzmischung kann ferner zusätzlich zu dem vorstehend erwähnten Radikalpolymerisationsinitiator oder zu dem vorstehend beschriebenen Lösungsmittel gewünschtenfalls Zusatzstoffe wie z.B. Katalysatoren für die Kondensationsvernetzung, Wärmepolymerisationsinhibitoren, Farbstoffe (Farbstoffe und Pigmente), feine teilchenförmige Füllstoffe, Adhäsionsbeschleuniger, Plastifizierungsmittel usw. enthalten.

Als Katalysatoren für die Kondensationsvernetzung können z.B. Sulfonsäuren, typischerweise p-Toluolsulfonsäure, oder Carbonsäuren wie z.B. Ameisensäure verwendet werden. Als Wärmepolymerisationsinhibitoren können Hydrochinon oder Derivate davon, p-Methoxyphenol, Phenothiazin usw. eingesetzt werden. Als Farbstoffe können öllösliche Farbstoffe und Pigmente in einem solchen Ausmaß zugegeben werden, daß sie den Durchgang der Strahlen mit wirksamer Energie nicht wesentlich behindern. Als Füllstoff für die Erhöhung der Härte der Beschichtung sowie für die Verbesserung der Färbung, der Haftung und der mechanischen Festigkeit können Verzechnitzpigment, feine Kunststoffteilchen usw. eingesetzt werden, die im allgemeinen in Beschichtungsmaterialien verwendet werden. Als Adhäsionsbeschleuniger können in der erfindungsgemäßen Mischung als anorganische Mittel zum Modifizieren der Oberfläche wirkende Silan-Haftmittel und niedermolekulare oberflächenaktive Substanzen wirksam verwendet werden.

Die durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare, erfindungsgemäße Harzmischung, die vorstehend beschrieben wurde, kann gemäß den nachstehend als Beispiele aufgeführten Verfahren verwendet werden.

1) Die erfindungsgemäße Mischung wird in einer gewünschten Dicke, die zwischen 1 und 100 μ liegt, auf ein Substrat aufgebracht; dann wird die Mischung durch Verdampfen des Lösungsmittels getrocknet, und eine Bestrahlung durch Strahlen mit wirksamer Energie wird durchgeführt. Das Substrat wird dann etwa 10 min bis 3 h lang bei 80°C oder einer höheren Temperatur erhitzt. Wenn ein wärmehärtbares pfropfcopolymerisiertes Polymer verwendet wird, wird eine Hitzebehandlungstemperatur von mindestens 100°C gewählt.

2) Die erfindungsgemäße Mischung wird in einer gewünschten Dicke, die zwischen 1 und 100 μ liegt, auf ein Substrat aufgebracht, worauf das Lösungsmittel verdampft wird. Dann wird eine Maskenschablone, deren Durchlässigkeit für die Strahlen mit wirksamer Energie höchstens 1% oder weniger beträgt, in enge Berührung mit der Mischung gebracht, und von oberhalb der Maske wird eine Bestrahlung durch Strahlen mit wirksamer Energie durchgeführt. Dann wird eine Entwicklung mit einem Entwickler, der die Mischung auflöst, durchgeführt, um den nicht bestrahlten Anteil zu entfernen. Dann wird das Substrat etwa 10 min bis 3 h lang bei einer Temperatur von mindestens 80°C erhitzt. Wenn ein wärmehärtbares lineares Polymer verwendet wird, wird eine Behandlungstemperatur von mindestens 100°C gewählt.

3) Wenn die erfindungsgemäße Mischung für die praktische Anwendung in Form eines Trockenfilms bereitgestellt wird, ist es im allgemeinen zweckmäßig, die Mischung durch ein folienförmiges Substrat zu tragen. Als geeignete Beispiele für das in diesem Fall zu verwendende folienförmige Substrat können zweiachsig gereckte Folien aus Polyethylenterephthalat, Cellulosetriacetat, Poly-1-vinylfluorid, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Poly-4-methylpenten-1, Polyethylen oder Polypropylen mit einer Dicke von 16 μ bis 100 μ und daraus gebildete laminierte oder koextrudierte Folien erwähnt werden. Als Laminierverfahren während der Herstellung eines Trockenfilms durch Laminieren der erfindungsgemäßen Mischung auf ein folienförmiges Substrat, wie es vorstehend erwähnt wurde, können bekannte Verfahren angewandt werden, beispielsweise Beschichtungsverfahren unter Anwendung einer Walzenbeschichtungsvorrichtung oder einer Stabbeschichtungsvorrichtung usw., das Tauchverfahren, das Aufsprüh-Beschichtungsverfahren, das Bürstenstrichverfahren usw.

Als Verfahren zur Bildung eines Musters unter Verwendung eines solchen Trockenfilms wird beispielsweise ein Trockenfilm auf einem gewünschten Substrat, auf dem das Muster gebildet werden soll, mit einer Laminier Vorrichtung, die erhitzt und unter Druck gesetzt werden kann, befestigt. Dann wird mittels Bestrahlung durch Strahlen mit wirksamer Energie nach dem Anlegen einer Maske mit oder ohne Entfernung des folienförmigen Substrats des Trockenfilms oder mittels selektiver Bestrahlung durch Strahlen mit wirksamer Energie eines bildmäßige Belichtung durchgeführt, worauf der nicht bestrahlte Bereich mit einem Lösungsmittel, das den Trockenfilm auflösen kann, entfernt wird. Das Substrat wird dann etwa 10 min bis 3 h lang bei einer Temperatur von 80°C oder höher erhitzt. Wenn ein wärmehärtbares lineares Polymer verwendet wird, wird als Temperatur für diese Hitzebehandlung mindestens 100°C gewählt.

Die durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare, erfindungsgemäße Harzmischung hat eine ausgezeichnete Empfindlichkeit gegenüber Strahlen mit wirksamer Energie und ein hervorragendes Auflösungsvermögen als Material zur Bildung eines Musters, Eigenschaften, die der Harzmischung hauptsächlich durch das Monomer (ii) mit ethylenisch ungesättigten Bindungen, durch das Epoxyharz (iii) und durch den zur Erzeugung einer Lewis-Säure befähigten Polymerisationsinitiator, die als wesentliche Bestandteile enthalten sind, verliehen werden, und durch die Verwendung dieser Harzmischung kann ein Muster mit hoher Präzision und hohem Auflösungsvermögen gebildet werden.

Ferner werden in der durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbaren, erfindungsgemäßen Harzmischung auch die Eigenschaften des linearen Polymers (i) und des Epoxyharzes (iii), die als wesentliche Bestandteile enthalten sind, nämlich die hervorragende chemische Beständigkeit und Formbeständigkeit, die hauptsächlich durch das Epoxyharz (iii) verliehen werden, zusätzlich zu dem ausgezeichneten Haftvermögen an dem Substrat und der sehr guten mechanischen Festigkeit, die hauptsächlich durch das lineare Polymer (i) verliehen werden, wirksam gezeigt. Das Muster, das durch die Harzmischung gebildet wird, hat diese vom Standpunkt der Verwendung als Beschichtungsmaterial, das als Schutzbeschichtung oder als Konstruktionsmaterial, von denen eine lange Haltbarkeit verlangt wird, geeignet ist, ausgezeichneten Eigenschaften.

Wenn ein lineares Polymer verwendet wird, das Härbarkeit zeigt, ist es ferner möglich, eine durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung zu erhalten, die außerdem ein ausgezeichnetes Haft- bzw. Klebvermögen, eine hervorragende mechanische Festigkeit oder eine ausgezeichnete chemische Beständigkeit hat, wie vorstehend erwähnt wurde.

Die durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare, erfindungsgemäße Harzmischung kann als Schutzbeschichtung für Glas, als Klebstoff, als Isolierschicht einer Flüssigkristall-Anzeigevorrichtung oder zum Modifizieren von Oberflächen wie z.B. als eine lichtdurchlässige Färbung oder eine opake Färbung bewirkendes Material auf einer Glasplatte oder zu dem Zweck, Wasserdurchlässigkeit, Wasserabweisungsvermögen und Korrosionsschutz zu verleihen, verwendet werden. Ferner ist die Harzmischung wegen ihrer ausgezeichneten chemischen Beständigkeit als Maskiermaterial für die Glasätzung oder für die Metallisierung wie z.B. die stromlose Verkupferung usw. und als Lötmaske für gedruckte Leiterplatten usw. brauchbar. Die Harzmischung eignet sich wegen ihrer Wasserfestigkeit auch für die Bildung von sehr kleinen Flüssigkeitsströmungsbahnen, Kühlungskanälen oder Düsen, insbesondere für die Bildung von Düsen in einem Tintenstrahl-Aufzeichnungskopf. Ferner ist es möglich, einen photoempfindlichen Flüssigkeits- oder Trockenfilm für Siebdruckplatten zu erhalten, die sowohl für wäßrige als auch für öltartige Druckfarben verwendet werden können und eine hohe Haltbarkeit haben, die die Haltbarkeit anderer Materialien überragt.

Die Erfindung wird unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Die Lösungspolymerisation von Methylmethacrylat, t-Butylmethacrylat und Dimethylaminoethylmethacrylat

(Molverhältnis = 70/20/10) in Toluol lieferte eine lineare Polymerverbindung mit einem Durchschnittsmolekulargewicht (Massemittel) von $7,8 \times 10^4$ und einer Glasumwandlungstemperatur von 89°C (diese wird als LP-1 bezeichnet).

Unter Verwendung von LP-1 wurde folgendermaßen eine durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung hergestellt:

	Masseteile
LP-1	100
Epikote 828 ^{*1}	60
Epicrone N-655 ^{*2}	40
Celloxide 2021 ^{*3}	50
Triphenylsulfonium- hexafluoroantimon	12
Kristallviolett	0,5
Methylisobutylketon	200
Toluol	100

*1: Epoxyharz vom Bisphenol-A-Typ, hergestellt durch Yuka-Shell Epoxy K. K.; Epoxyäquivalent: 183 bis 193

*2: Epoxyharz vom Cresol-Novolak-Typ, hergestellt durch Dainippon Ink Kagaku Kogyo K. K.; Epoxyäquivalent: 200 bis 230

*3: Epoxyharz vom alicyclischen Typ, hergestellt durch Dicell Kagaku K. K.; Epoxyäquivalent: 128 bis 145

Die Mischung wurde mit einer Stabbeschichtungsvorrichtung auf ein Pyrexglas ($10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$) aufgetragen, das einer Ultraschall-Reinigungsbehandlung in einer Waschflüssigkeit (Difreon; hergestellt durch Daikin Kogyo K.K.) unterzogen worden war, und getrocknet. Die aufgetragene Mischung hatte nach dem Trocknen eine Dicke von etwa $50\text{ }\mu\text{m}$. Auf die Oberfläche dieser Mischung wurde eine Polyethylenterephthalatfolie (Typ Lumilar T) mit einer Dicke von $16\text{ }\mu\text{m}$ laminiert. Dann wurde 60 s lang mit einer Maske für die Prüfung des Auflösungsvermögens, die in enger Berührung daraufgelegt wurde, eine Belichtung mit einer Hochdruck-Quecksilberlampe durchgeführt, wobei die Beleuchtungsstärke in der Nähe von 254 nm an der bestrahlten Oberfläche 34 nW/cm^2 betrug. Nach der Belichtung wurde die Polyethylenterephthalatfolie abgeschält, und eine Entwicklung nach dem Sprühsystem wurde 60 s lang bei 35°C unter Verwendung von 1,1,1-Trichlorthan durchgeführt. Nach der Entwicklung wurde festgestellt, daß das Auflösungsvermögen der Harzmischung derart war, daß das Linien/Zwischenraum-Muster mit einer Breite von $250\text{ }\mu\text{m}$ genau wiedergegeben wurde.

Dann wurde das Substrat durch 10 min dauerndes Erhitzen bei 80°C getrocknet, einer Nachbelichtung mit 10 J/cm^2 unterzogen und ferner zur vollständigen Härtung der Harzmischung 30 min lang bei 150°C erhitzt. Als mit dem Substrat ein Band-Abschälversuch mit kreuzweisen Einschnitten unter Anwendung eines Cellophanbandes für industrielle Zwecke durchgeführt wurde, zeigte sich eine Haftung von 100/100. Es zeigte sich eine vollständige Haftung mit Ausnahme der deutlichen Schnittspuren, die durch das kreuzweise Einschneiden erzeugt worden waren. Das Substrat wurde ferner 24 h lang in eine wäßrige NaOH-Lösung mit $\text{pH} = 10,0$ bei 80°C eingetaucht, worauf mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde, und der Band-Abschälversuch mit kreuzweisen Einschnitten wurde wieder durchgeführt. Als Ergebnis wurde überhaupt keine Verminderung des Haftvermögens wie z.B. ein Abschälen oder ein Abheben beobachtet.

Beispiel 2

Die Lösungspolymerisation von Methylmethacrylat, Butylcarbamylethylmethacrylat und Butoxymethylamid (Molverhältnis = 80/10/10) in Toluol lieferte eine wärmevernetzbare, lineare Polymerverbindung mit einem Durchschnittsmolekulargewicht (Massemittel) von $1,4 \times 10^5$ und einer Glasumwandlungstemperatur von 75°C (diese wird als LP-2 bezeichnet).

Unter Verwendung von LP-2 wurde eine durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

	Masseteile	
LP-2	100	
Epikote 1001 ^{*4}	60	
Epicrone N-730 ^{*5}	40	5
Celloxide 2021	50	
Triphenylsulfonium-tetrafluoroborat	12	
Kristallviolett	0,5	
Methylisobutylketon	200	10
Toluol	100	
*4: Epoxyharz vom Bisphenol-A-Typ, hergestellt durch Yuka-Shell Epoxy K. K.; Epoxyäquivalent: 450 bis 500		
*5: Epoxyharz vom Phenol-Novolak-Typ, hergestellt durch Dainippon Ink Kagaku Kogyo K. K.; Epoxyäquivalent: 170 bis 190		

Die Mischung wurde mit einer Stabbeschichtungsvorrichtung auf eine 16 µm dicke Polyethylenterephthalatfolie (Typ Lumilar T) aufgetragen und hatte nach dem Trocknen eine Dicke von 20 µm. Eine mit Kupfer laminierte Platte mit einer 35 µm dicken Kupferfolie, die entfettet, mit Salzsäure gewaschen, mit Wasser abgespült und getrocknet worden war, wurde auf 80°C vorerhitzt, und die vorstehend erwähnte Polyethylenterephthalatfolie wurde darauf laminiert. Mit dem erhaltenen Laminat wurde mit derselben Belichtungsvorrichtung wie in Beispiel 1 eine 50 s dauernde Belichtung unter Anwendung einer Polyethylenterephthalatfolie und einer Negativmaske mit einem Schaltungsmuster durchgeführt. Nach der Belichtung wurde 60 s lang bei 35°C eine Entwicklung nach dem Sprühsystem mit einer Mischung von 1,1,1-Trichlorethan/Butylcellosolve (Masseverhältnis = 70/30) durchgeführt. Nach der Entwicklung wurde festgestellt, daß die Harzmischung das Linien/Zwischenraum-Muster mit einer Breite von 200 µm genau wiedergab.

Dann wurde das Substrat durch 10 min dauerndes Erhitzen bei 80°C getrocknet, einer Nachbelichtung mit 10 J/cm² unterzogen und ferner zur vollständigen Härtung der Harzmischung 60 min lang bei etwa 150°C erhitzt. Dann wurde unter Verwendung von Eisen(iii)-chlorid mit 45°C Baumé bei 30°C unter einem Sprühdruk von 1 kg/cm² 90 s lang eine Ätzung zur Entfernung von Kupfer durchgeführt, wodurch eine Schaltung aus Kupfer erhalten wurde. Der Resist konnte als solcher als Schutzfilm für die Schaltung verwendet werden.

Das Substrat wurde in eine wäßrige NaOH-Lösung mit pH = 12,0 eingetaucht und 12 h lang bei 50°C stehengelassen. Dann wurde das Substrat mit Wasser abgespült, getrocknet und in derselben Weise wie in Beispiel 1 dem Band-Abschälversuch mit kreuzweisen Einschnitten unterzogen. Als Ergebnis zeigte sich eine Haftung von 100/100.

Beispiel 3

Durch Lösungspolymerisation von Methylmethacrylat, Acrylsäure und 2-Hydroxyethylmethacrylat (Molverhältnis = 70/10/20) in Toluol wurde ein Copolymer hergestellt. Dann wurde Glycidylmethacrylat in einer Menge, die den in dem Copolymer vorhandenen Carboxylgruppen äquivalent war, zugegeben, und die Umsetzung wurde bei 80°C unter Verwendung von Triethylbenzylammoniumchlorid als Katalysator durchgeführt, wobei eine photochemisch vernetzbare, lineare Polymerverbindung mit einem Durchschnittsmolekulargewicht (Massemittel) von $1,1 \times 10^5$ und einer Glasumwandlungstemperatur von 96°C erhalten wurde (diese wird als LP-3 bezeichnet).

Unter Verwendung von LP-3 wurde folgendermaßen eine durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung hergestellt:

	Masseteile	
LP-3	100	
Epicrone 830 ^{*6}	60	
Epikote 152 ^{*7}	60	55
Celloxide 2021	50	
Diphenyljodonium-tetrafluoroborat	12	
Kristallviolett	0,5	
Methylisobutylketon	200	60
Toluol	100	
*6: Epoxyharz vom Bisphenol-F-Typ, hergestellt durch Dainippon Ink Kagaku Kogyo K. K.; Epoxyäquivalent: 170 bis 190		
*7: Epoxyharz vom Cresol-Novolak-Typ, hergestellt durch Yuka-Shell Epoxy K. K.; Epoxyäquivalent: 172 bis 179		

Die Mischung wurde mit einer Stabbeschichtungsvorrichtung auf eine 16 µm dicke Polyethylenterephthalatfolie (Typ Lumilar T) aufgetragen und hatte nach dem Trocknen eine Dicke von 20 µm. Die beschichtete Folie wurde geschützt, indem darauf durch Drucklaminiierung eine 25 µm dicke Polyethylenfolie laminiert wurde. Eine 10,16-cm-Siliciumscheibe (Wafer) mit einer durch Hitzeoxidation auf der Oberfläche gebildeten, 500,0 nm dicken Filmschicht wurde durch Ultraschallbehandlung in 1,1,1-Trichlorethan gewaschen und getrocknet. Dann wurde die vorstehend beschriebene Polyethylenterephthalatfolie, während die Siliciumscheibe bei 80°C vorerhitzt wurde, mit einer Heißwalzen-Laminierungsvorrichtung (HRL-24, hergestellt durch DuPont Co.) mit einer Walzentemperatur von 80°C, einem Walzendruck von 1 kg/cm² und einer Laminiergeschwindigkeit von 1m/min auf die Siliciumscheibe laminiert, während die Polyethylenfolie von der Polyethylenterephthalatfolie abgeschält wurde. Dann wurde 150 s lang mit einer Maske für die Prüfung des Auflösungsvermögens, die in enger Berührung daraufgelegt wurde, eine Belichtung mit einer Belichtungs-Lichtquelle für Halbleiter unter Anwendung einer Tief-UV-Lampe durchgeführt, wobei die Beleuchtungsstärke an der bestrahlten Oberfläche 8 mW/cm² betrug (PLA-501, hergestellt durch Canon K.K.). Nach der Belichtung wurde die Polyethylenterephthalatfolie abgeschält, und eine Entwicklung nach dem Sprühsystem wurde unter Anwendung einer Mischung von 1,1,1-Trichlorethan/Ethanol (Masseverhältnis = 70/30) 60 s lang bei 35°C durchgeführt. Nach der Entwicklung wurde festgestellt, daß die Harzmischung das Linien/Zwischenraum-Muster mit einer Breite von 200 µm genau wiedergab. Dann wurde das Substrat bei 80°C erhitzt und getrocknet, einer Nachbelichtung mit 10 J/cm² unterzogen und ferner zur vollständigen Härtung der Harzmischung 60 min lang bei 150°C erhitzt.

Als nächster Schritt wurde die Harzschicht mittels einer Plattenschneidesäge für die Herstellung von Halbleitern (DAD-2H/6, hergestellt durch DISCO Co.) mit einem Diamantsägeblatt (Dicke: 0,040 mm) mit einer Zuführungsgeschwindigkeit von 3 mm/s vollständig bis zum Substrat in die Tiefe durchgeschnitten. Der gehärtete Film ohne Muster wurde schachbrettartig in Quadrate mit einer Seitenlänge von 0,5 mm zerschnitten, und auch der Musterbereich wurde in Abständen von 0,5 mm mit Einschnitten versehen, so daß die Muster zerschnitten wurden.

Als der Band-Abschälversuch mit dem Substrat an dem eingeschnittenen, gehärteten Film ohne Muster unter Verwendung eines Celluphanbandes für industrielle Zwecke durchgeführt wurde, wurde das Ergebnis 100/100 erhalten, wodurch ein gutes Haftvermögen gezeigt wird. Als der Musterquerschnitt mit einem Mikroskop betrachtet wurde, wurde festgestellt, daß die Seitenfläche des Musters eine im wesentlichen senkrecht zu dem Substrat verlaufende Form hat und als Konstruktionsmaterial geeignet ist.

Das Substrat wurde dann in eine wäßrige NaOH-Lösung mit pH = 10 und in eine Lösung aus Diethylenglykol/Wasser (Masseverhältnis = 50/50) eingetaucht, und unter den Bedingungen 121°C, 2 atm und 20 h wurde ein Druckkocherversuch durchgeführt. Nach dem Druckkocherversuch wurde das Substrat gewaschen und an der Luft getrocknet, worauf der Band-Abschälversuch durchgeführt wurde. Als Ergebnis zeigte sich im Fall der Anwendung von jeder der beiden Prüflösungen ein Haftvermögen von 100/100, und es wurde kein Denaturierung wie z.B. Weißwerden, Blasenbildung usw. der Beschichtung festgestellt, wodurch eine ausgezeichnete chemische Beständigkeit und Alkalifestigkeit gezeigt werden.

Vergleichsbeispiel 1

Eine durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung wurde folgendermaßen unter Verwendung der in Beispiel 2 erhaltenen linearen, wärmehärtbaren Polymerverbindung LP-2 mit einem Durchschnittsmolekulargewicht (Massemittel) von $1,4 \times 10^5$ hergestellt:

	Masseteile
LP-2	100
Epoxyacrylate UE 8200* ⁸	60
Epoxyacrylate UE 8400	
60 TP* ⁹	70
Diethylenglykoldiacrylat	30
p-Toluolsulfonsäure	7
Kristallviolett	0,5
Methylisobutylketon	200
Toluol	100
Benzophenon	12
Michlers Keton	6

*⁸, *⁹: Epoxyacrylate, hergestellt durch Dainippon Ink Kagaku Kogyo K. K.

Die Mischung wurde mit einer Stabbeschichtungsvorrichtung auf eine 16 µm dicke Polyethylenterephthalatfolie (Typ Lumilar T) aufgetragen und hatte nach dem Trocknen eine Dicke von 20 µm. Eine mit Kupfer laminierte Platte mit einer 35 µm dicken Kupferfolie, die entfettet, mit Salzsäure gewaschen, mit Wasser abgespült und getrocknet worden war, wurde auf 80°C vorerhitzt, und die vorstehend erwähnte Polyethylenterephthalatfolie wurde darauf laminiert. Mit dem erhaltenen Laminat wurde mit derselben Belichtungsvorrichtung wie in Beispiel 3 eine 50 s dauernde Belichtung unter Anwendung einer Polyethylenterephthalatfolie und einer Negativmaske mit einem Schaltungsmuster durchgeführt. Nach der Belichtung wurde 60 s lang bei 35°C eine Entwicklung nach dem Sprühsystem mit einer Mischung von 1,1,1-Trichlorethan/Butylcellosolve (Masseverhältnis = 70/30) durchgeführt.

nis = 70/30) durchgeführt. Nach der Entwicklung wurde festgestellt, daß die Harzmischung das Linien/Zwischenraum-Muster mit einer Breite von 200 µm genau wiedergab.

Dann wurde das Substrat durch 10 min dauerndes Erhitzen bei 80°C getrocknet, einer Nachbelichtung mit 10 J/cm² unterzogen und ferner zur vollständigen Härtung der Harzmischung 60 min lang bei etwa 150°C erhitzt.

Das erhaltene Substrat wurde in eine wäßrige NaOH-Lösung mit pH = 12 eingetaucht und 12 h lang bei 50°C stehengelassen. Als Ergebnis wurde festgestellt, daß sich das Muster abschälte.

Vergleichsbeispiel 2

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei jedoch anstelle des in Beispiel 2 verwendeten LP-2 Byron 300 [Durchschnittsmolekulargewicht (Massemittel): etwa $2,5 \times 10^4$; Glasumwandlungstemperatur: 7°C; hergestellt durch Toyobo K.K.], ein linearer, gesättigter Polyester mit einer Hydroxyl-Endgruppe, verwendet wurde, um eine durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung zu erhalten.

Unter Verwendung der Harzmischung wurde auf der mit Epoxy-Kupfer laminierten Platte in derselben Weise wie in Beispiel 2 ein Bild erzeugt. Die Harzmischung zeigte nach der Entwicklung einen niedrigen Kontrast während des Auflörens in dem Entwickler aus 1,1,1-Trichlorethan/Butylcellosolve (Masseverhältnis = 70/30), wobei nur das Linien/Zwischenraum-Muster mit einer Breite von 0,5 mm zurückblieb, während feinere Muster durch den Entwicklungsvorgang entfernt wurden. D.h., das Auflösungsvermögen war niedrig.

Beispiel 4

Unter Verwendung des in Beispiel 1 erhaltenen LP-1 wurde folgendermaßen eine durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung hergestellt:

	Massteile
LP-1	100
Epikote 1001* ¹	25
Celloxide 2021* ²	25
Trimethylpropan-triacrylat	50
Triphenylsulfonium-tetrafluoroborat	10
Irgacure 651	15
Kristallviolett	1
Hydrochinon	0,2
Methylcellosolveacetat	300

*1: Epoxyharz vom Bisphenol-A-Typ, hergestellt durch Yuka-Shell Epoxy K. K.; Epoxyäquivalent: 450 bis 500

*2: Epoxyharz vom alicyclischen Typ, hergestellt durch Dicell Kagaku K. K.; Epoxyäquivalent: 128 bis 145

Die Mischung wurde mit einer Stabbeschichtungsvorrichtung auf ein Pyrexglas (10 cm × 10 cm) aufgetragen, das einer Ultraschall-Waschbehandlung in einer Waschflüssigkeit (Difreon; hergestellt durch Daikin Kogyo K.K.) unterzogen worden war, und getrocknet. Die aufgetragene Mischung hatte nach dem Trocknen eine Dicke von etwa 50 µm. Auf die Oberfläche dieser Mischung wurde eine Polyethylenterephthalatfolie (Typ Lumilar T) mit einer Dicke von 16 µm laminiert. Dann wurde 60 s lang mit einer Maske für die Prüfung des Auflösungsvermögens, die in enger Berührung daraufgelegt wurde, eine Belichtung mit einer Hochdruck-Quecksilberlampe durchgeführt, wobei die Beleuchtungsstärke in der Nähe von 254 nm an der bestrahlten Oberfläche 34 nW/cm² betrug. Nach der Belichtung wurde die Polyethylenterephthalatfolie abgeschält, und eine Entwicklung nach dem Sprühsystem wurde 60 s lang bei 35°C unter Verwendung von 1,1,1-Trichlorethan durchgeführt. Nach der Entwicklung wurde festgestellt, daß das Auflösungsvermögen der Harzmischung derart war, daß das Linien/Zwischenraum-Muster mit einer Breite von 100 µm genau wiedergegeben wurde.

Dann wurde das Substrat durch 10 min dauerndes Erhitzen bei 80°C getrocknet, einer Nachbelichtung mit 10 J/cm² unterzogen und ferner zur vollständigen Härtung der Harzmischung 30 min lang bei 150°C erhitzt. Als nächster Schritt wurde die Harzschicht mittels einer Plattchenschneidesäge für die Herstellung von Halbleitern (DAD-2H/6, hergestellt durch DISCO Co.) mit einem Diamantsägeblatt (Dicke: 0,040 mm) mit einer Zuführungsgeschwindigkeit von 3 mm/s vollständig bis zum Substrat in die Tiefe durchgeschnitten. Der gehärtete Film ohne Musterbereich wurde in Abständen von 0,5 mm mit Einschnitten versehen, so daß die Muster zerschnitten wurden. Als mit dem Substrat der Band-Abschälversuch bei den kreuzweisen Einschnitten unter Verwendung eines Cellophanbandes für industrielle Zwecke durchgeführt wurde, zeigte sich eine Haftung von 100/100. Es zeigte sich eine vollständige Haftung mit Ausnahme der deutlichen Schnittpuren, die durch das kreuzweise Einschnitten erzeugt worden waren.

Das Substrat wurde ferner 24 h lang in eine wäßrige NaOH-Lösung mit pH = 12 bei 80°C eingetaucht, worauf mit Wasser abgespült und getrocknet wurde, und der Band-Abschälversuch mit kreuzweisen Einschnit-

ten wurde wieder durchgeführt. Als Ergebnis wurde überhaupt keine Verminderung des Haftvermögens wie z.B. ein Abschälen oder ein Abheben beobachtet.

Beispiel 5

Unter Verwendung des in Beispiel 2 erhaltenen LP-2 wurde folgendermaßen eine durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung hergestellt:

	Massteile
LP-2	100
Epikote 828 ^{*3}	30
Epikote 152 ^{*4}	30
Neopentylglykoldiacrylat	80
Triphenylsulfonium-tetrafluoroborat	10
Benzophenon	10
Michlers Keton	5
Kristallviolett	1
Hydrochinon	0,1
p-Toluolsulfonsäure	5
Methylcellosolveacetat	300

*3: Epoxyharz vom Bisphenol-A-Typ, hergestellt durch Yuka-Shell Epoxy K. K.; Epoxyäquivalent: 183 bis 193

*4: Epoxyharz vom Cresol-Novolak-Typ, hergestellt durch Yuka-Shell Epoxy K. K.; Epoxyäquivalent: 172 bis 179

Die Mischung wurde mit einer Stabbeschichtungsvorrichtung auf eine 16 µm dicke Polyethylenterephthalatfolie (Typ Lumilar T) aufgetragen und hatte nach dem Trocknen eine Dicke von 20 µm. Eine mit Kupfer laminierte Platte mit einer 35 µm dicken Kupferfolie, die entfettet, mit Salzsäure gewaschen, mit Wasser abgespült und getrocknet worden war, wurde auf 80°C vorerhitzt, und die vorstehend erwähnte Polyethylenterephthalatfolie wurde darauf laminiert. Mit dem erhaltenen Laminat wurde mit derselben Belichtungsvorrichtung wie in Beispiel 3 eine 50 s dauernde Belichtung unter Anwendung einer Polyethylenterephthalatfolie und einer Negativmaske mit einem Schaltungsmuster durchgeführt. Nach der Belichtung wurde 60 s lang bei 35°C eine Entwicklung nach dem Sprühsystem mit einer Mischung von 1,1,1-Trichlorethan/Butylcellosolve (Masseverhältnis = 70/30) durchgeführt. Nach der Entwicklung wurde festgestellt, daß die Harzmischung das Linien/Zwischenraum-Muster mit einer Breite von 200 µm genau wiedergab.

Dann wurde das Substrat durch 10 min dauerndes Erhitzen bei 80°C getrocknet, einer Nachbelichtung mit 10 J/cm² unterzogen und ferner zur vollständigen Härtung der Harzmischung 60 min lang bei etwa 150°C erhitzt. Dann wurde unter Verwendung von Eisen(III)-chlorid mit 45°C Bäumé bei 30°C unter einem Sprühdruk von 1 kg/cm² 90 s lang eine Ätzung zur Entfernung von Kupfer durchgeführt, wodurch eine Schaltung aus Kupfer erhalten wurde. Der Resist konnte als solcher als Schutzfilm für die Schaltung verwendet werden.

Das Substrat wurde in eine wäßrige NaOH-Lösung mit pH = 12,0 eingetaucht und 12 h lang bei 50°C stehengelassen. Dann wurde das Substrat mit Wasser abgespült, getrocknet und in derselben Weise wie in Beispiel 4 dem Band-Abschälversuch mit kreuzweisen Einschnitten unterzogen. Als Ergebnis zeigte sich eine Haftung von 100/100.

Beispiel 6

Unter Verwendung des in Beispiel 3 erhaltenen LP-3 wurde folgendermaßen eine durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung hergestellt:

	Masseteile	
LP-3	100	
Epicrone 840 ^{*5}	20	
Epicrone 830 ^{*6}	20	9
Epicron N-730 ^{*7}	20	
Acrylsäureester des Triglycidylethers von Trimethylolpropan	80	10
Diphenyljodonium- tetrafluoroborat	10	
Irgacure 651	15	
Kristallviolett	1	
Hydrochinon	0,2	15
Methylcellosolveacetat	300	

- *5: Epoxyharz vom Bisphenol-A-Typ, hergestellt durch Dainippon Ink Kagaku Kogyo K. K.; Epoxyäquivalent: 180 bis 190
 *6: Epoxyharz vom Bisphenol-F-Typ, hergestellt durch Dainippon Ink Kagaku Kogyo K. K.; Epoxyäquivalent: 170 bis 190
 *7: Epoxyharz vom Phenol-Novolak-Typ, hergestellt durch Dainippon Ink Kagaku Kogyo K. K.; Epoxyäquivalent: 170 bis 190

Die Mischung wurde mit einer Stabbeschichtungsvorrichtung auf eine 16 µm dicke Polyethylenterephthalatfolie (Typ Lumilar T) aufgetragen und hatte nach dem Trocknen eine Dicke von 20 µm. Die beschichtete Folie wurde geschützt, indem darauf durch Drucklaminiierung eine 25 µm dicke Polyethylenfolie laminiert wurde. Eine 10,16-cm-Siliciumscheibe (Wafer) mit einer durch Hitzeoxidation auf der Oberfläche gebildeten, 500,0 nm dicken Filmschicht wurde durch Ultraschallbehandlung in 1,1,1-Trichlorethan gewaschen und getrocknet. Dann wurde die vorstehend beschriebene Polyethylenterephthalatfolie, während die Siliciumscheibe bei 80°C vorerhitzt wurde, mit einer Heißwalzen-Laminiervorrichtung (HRL-24, hergestellt durch Dupont Co.) mit einer Walzenteperatur von 80°C, einem Walzendruck von 1 kg/cm² und einer Laminiergeschwindigkeit von 1m/min auf die Siliciumscheibe laminiert, während die Polyethylenfolie von der Polyethylenterephthalatfolie abgeschält wurde. Dann wurde 150 s lang mit einer Maske für die Prüfung des Auflösungsvermögens, die in enger Berührung daraufgelegt wurde, eine Belichtung mit einer Belichtungs-Lichtquelle für Halbleiter unter Anwendung einer Tief-UV-Lampe durchgeführt, wobei die Beleuchtungsstärke an der bestrahlten Oberfläche 8 mW/cm² betrug (PLA-501, herge-stellt durch Canon K.K.). Nach der Belichtung wurde die Polyethylenterephthalatfolie abgeschält, und eine Entwicklung nach dem Sprühsystem wurde unter Anwendung einer Mischung von 1,1,1-Trichlorethan/Ethanol (Masseverhältnis = 70/30) 60 s lang bei 35°C durchgeführt. Nach der Entwicklung wurde festgestellt, daß die Harzmischung das Linien/Zwischenraum-Muster mit einer Breite von 80 µm genau wiedergab. Dann wurde das Substrat bei 80°C erhitzt und getrocknet, einer Nachbelichtung mit 10 J/cm² unterzogen und ferner zur vollständigen Härtung der Harzmischung 60 min lang bei 150°C erhitzt.

Als der Band-Abschälversuch mit dem Substrat an dem eingeschnittenen, gehärteten Film ohne Muster unter Verwendung eines Cellophanbandes für industrielle Zwecke durchgeführt wurde, wurde das Ergebnis 100/100 erhalten, wodurch ein gutes Haftvermögen gezeigt wird. Als der Musterquerschnitt mit einem Mikroskop betrachtet wurde, wurde festgestellt, daß die Seitenfläche des Musters eine im wesentlichen senkrecht zu dem Substrat verlaufende Form hat und als Konstruktionsmaterial geeignet ist.

Das Substrat wurde dann in eine wäßrige NaOH-Lösung mit pH = 10 und in eine Lösung aus Diethylenglykol/Wasser (Masseverhältnis = 50/50) eingetaucht, und unter den Bedingungen 121°C, 2 atm und 20 h wurde ein Druckkocherversuch durchgeführt. Nach dem Druckkocherversuch wurde das Substrat abgespült und an der Luft getrocknet, worauf der Band-Abschälversuch durchgeführt wurde. Als Ergebnis zeigte sich im Fall der Anwendung von jeder der beiden Prüflösungen ein Haftvermögen von 100/100, und es wurde kein Denaturierung wie z.B. Weißwerden, Blasenbildung usw. der Beschichtung festgestellt, wodurch eine ausgezeichnete chemische Beständigkeit und Alkalifestigkeit gezeigt werden.

Vergleichsbeispiel 3

Beispiel 5 wurde wiederholt, wobei jedoch anstelle des in Beispiel 5 verwendeten LP-2 Byron 300 [Durchschnittsmolekulargewicht (Massemitte): etwa $2,5 \cdot 10^4$; Glasumwandlungstemperatur: 7°V; hergestellt durch Toyobo K.K.], ein linearer, gesättigter Polyester mit einer Hydroxyl-Endgruppe, verwendet wurde, um eine durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare Harzmischung zu erhalten.

Unter Verwendung der Harzmischung wurde auf der mit Epoxy-Kupfer laminierten Platte in derselben Weise wie in Beispiel 5 ein Bild erzeugt. Die Harzmischung zeigte nach der Entwicklung einen niedrigen Kontrast während des AuflöSENS in dem Entwickler aus 1,1,1-Trichlorethan/Butylcellosolve (Masseverhältnis = 70/30), wobei nur das Linien/Zwischenraum-Muster mit einer Breite von 0,5 mm zurückblieb, während feinere Muster durch den Entwicklungsvorgang entfernt wurden. D.h., das Auflösungsvermögen war niedrig.

Aus den vorstehenden Beispielen und Vergleichsbeispielen ist ersichtlich, daß die durch Strahlen mit wirksamer Energie härtbare, erfindungsgemäße Harzmischung ein Muster mit hohem Auflösungsvermögen bilden kann und gleichzeitig ein hohes Haftvermögen an einem Substrat und auch eine ausgezeichnete mechanische Festigkeit sowie eine hervorragende chemische Beständigkeit zeigt.

- Leerseite -